

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DE L'ENVIRONNEMENT**

**PAR
QIYI HU**

DÉLIGNIFICATION D'UNE PÂTE KRAFT PAR ÉLECTROCHIMIE

AVRIL 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier le Programme de Bourses d'Excellence du gouvernement du Québec qui m'a offert son appui financier et son encadrement pour que je puisse atteindre les objectifs de mon programme d'études.

Qu'il me soit permis de remercier mon directeur de recherche, le Dr. Claude Daneault pour ses suggestions constructives concernant l'élaboration de ce mémoire et des différents séminaires.

Je désire remercier également mon co-directeur, le Dr. Mohini Mohan Sain, pour ses suggestions et commentaires tant du point de vue pratique que théorique.

Finalement, je remercie tout le personnel du centre de recherche en pâtes et papiers, du département de chimie-biologie et tous les gens qui de près ou de loin m'ont aidé dans mon cheminement.

RÉSUMÉ

Le développement de procédés de blanchiment des pâtes chimiques passe par des contraintes environnementales de plus en plus sévères. Au cours des dernières années, nous avons assisté à la réduction ou l'élimination du chlore dans les séquences conventionnelles de blanchiment, alors que l'élimination du bioxyde de chlore ne fut que partielle. Tous ces changements dans les procédés ont eu des répercussions sur la charge des composés organiques halogénés absorbables (COHA) que l'industrie papetière déversait dans l'environnement. Le chlore et le bioxyde de chlore ont fait place à l'oxygène, à l'ozone, au peroxyde d'hydrogène ou à des peracides dans les séquences de blanchiment.

Notre étude vise à développer un procédé de délignification efficace en utilisant l'électrochimie pour générer 'in situ' l'agent de blanchiment. La diminution du nombre d'étapes dans une séquence et la réduction de la quantité des composés chlorés dans les effluents fait également partie de notre étude.

L'inconvénient majeur rencontré dans notre procédé électrochimique est un problème de transfert de masse. Il devient très difficile de diffuser et distribuer uniformément l'agent de délignification en présence d'électrodes dans le système avec une concentration élevée en pâte. Afin de résoudre ce problème de transfert de masse, nous avons conçu une anode rotative à multiples surfaces.

Le nickel et l'acier inoxydable ont été les deux types de matériaux utilisés pour la fabrication de l'anode rotative. L'électrolyte était une solution d'hydroxyde de sodium avec un ferricyanure comme catalyseur $[\text{Fe(III)(CN)}_6]^{3-}$, les réactions aux électrodes ont produit l'oxygène nécessaire à la délignification. Les conditions optimales pour une délignification de 50% étaient : un temps de réaction de 30 minutes, un courant de 4 ampères, une concentration de catalyseur de 3 mmol/L dans une solution alcaline d'hydroxyde de sodium de 1 N.

Les résultats obtenus montrent que :

- Comparativement à une séquence dont l'oxygène est la première étape, le taux de délignification par notre méthode électrochimique est supérieur. L'électrochimie permet d'effectuer la réaction à une température et une pression ambiante ; contrairement à l'étape oxygène où la réaction est effective à une température élevée et sous pression ;
- Le nickel ou l'acier inoxydable possède la même efficacité, le point de vue économique favorise l'utilisation de l'acier inoxydable ;
- L'accroissement du courant, du temps de réaction, de la charge d'alcali, de la concentration du catalyseur favorisent l'augmentation de la délignification ;
- L'augmentation du courant et du catalyseur provoquent une baisse de viscosité de la pâte ;
- La réutilisation de la solution d'électrolyte est possible et permet des réductions au niveau de la demande biochimique en oxygène (DBO_5), de la demande chimique en oxygène (DCO), de la couleur et de la toxicité des effluents.

La délignification d'une pâte par une méthode électrochimique 'in situ' est possible en utilisant une anode rotative en acier inoxydable.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	x
CHAPITRE I. INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	2
1.2 Objectif	7
CHAPITRE II THÉORIE	9
2.1 Chimie du bois	9
2.1.1 Les glucides	10
2.1.1.1 Cellulose	10
2.1.1.2 Hémicelluloses	10
2.1.2 Les substances phénoliques	10
2.1.2.1 Lignine	10
2.1.2.2 Types de lignine	12
2.1.2.3 Principaux groupements de la lignine	13
2.2 Délignification conventionnelle à l'oxygène	13

2.2.1	Réactions avec la lignine	17
2.2.2	Cinétiques de la réaction	17
2.3	Déliquification par l'électrochimie	19
2.3.1	Théorie fondamentale de l'électrochimie	19
2.3.2	Réactions électrochimiques dans la déliquification	22
CHAPITRE III. EXPÉRIMENTATIONS		25
3.1	Matériels	25
3.1.1	Pâte écrue	25
3.1.2	Pâte traitée avec une solution alcaline (kraft/alcaline)	25
3.1.3	Produits chimiques utilisés lors des expérimentations	26
3.2	Méthodes	27
3.2.1	Déliquification par la méthode électrochimique	27
3.2.1.1	Réacteur utilisé pour l'électrochimie	27
3.2.1.2	Procédé d'électrochimie	29
3.2.2	Préparation de la pâte	30
3.2.2.1	Consistance de la pâte	30
3.2.2.2	Pâte kraft/extraite	30
3.2.3	Déliquification par l'électrolyse	30
3.2.3.1	Récupération de l'électrolyte	31
3.2.3.2	Traitement au DTPA	31
3.2.4	Analyses statistiques (design expérimental)	31
3.2.4.1	Méthodologie du modèle étudié	32
3.2.4.2	Criblage des facteurs	33
3.2.5	Déliquification par l'oxygène conventionnel	34
3.2.6	Caractérisation de la pâte	35
3.2.7	Propriétés physiques et optiques du papier	36
3.2.8	Caractérisation des effluents	38

3.2.8.1	Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	38
3.2.8.2	Demande chimique en oxygène (DCO)	39
3.2.8.3	Détermination de la couleur	39
3.2.8.4	Toxicité de l'effluent	39
CHAPITRE IV	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	40
4.1	Conception de la cellule de délignification électrochimique	40
4.1.1	Matériel utilisé pour la conception de l'électrode	40
4.1.2	Conception de la cellule	41
4.2	Étude des paramètres électrolytiques	42
4.2.1	Analyse statistique	42
4.2.2	Optimisation des variables de l'électrolyse	45
4.2.2.1	Catalyseur	45
4.2.2.2	Courant	49
4.2.2.3	Temps de l'électrolyse	53
4.2.2.4	Charge d'alcali (NaOH)	57
4.2.2.5	Conditions de délignification	60
4.2.3	Traitement de séquestration	62
4.2.4	Efficacité de délignification par voie électrochimique comparativement à l'oxygène conventionnel	63
4.2.5	Propriétés mécaniques de la pâte délignifiée	64
4.2.6	Effluent	66
4.2.6.1	Récupération de l'électrolyte	66
4.2.6.2	Caractérisation de l'effluent	67
CHAPITRE V	CONCLUSION	70
CHAPITRE VI.	BIBLIOGRAPHIE	72

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Symptômes engendrés par les organo-chlorés	3
1.2	Limite des composés organiques halogénés absorbables (COHA) déchargés au Canada	4
1.3	Niveau de blancheur de la pâte et du papier sur le marché	4
2.1	Formules empiriques de base de diverses lignines	12
2.2	Principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C9	13
3.1	Propriétés de la pâte kraft	25
3.2	Conditions d'une extraction alcaline	25
3.3	Propriétés de la pâte après une extraction alcaline	26
3.4	Propriétés des produits chimiques utilisés	26
3.5	Surface de l'anode	28
3.6	Traitement de l'anode au nickel	28
3.7	Condition de l'électrodéposition	28
3.8	Substances utilisées lors de l'extraction de la pâte	30
3.9	Valeurs utilisées pour les facteurs du plan expérimental	34
3.10	Conditions de délignification à l'oxygène	34
4.1	Ions métalliques dans les effluents après la délignification	40
4.2	Résultats pour le design expérimental à 11 expériences	42
4.3	Analyse des variables indépendantes qui influencent le blanchiment	43
4.4	Plan expérimental de 10 expériences	50
4.5	Plan expérimental de l'effet du temps d'électrolyse	54
4.6	Résultats de délignification	60
4.7	Meilleures conditions avec le système à anodes rotatives	61
4.8	Résultats de délignification selon le temps d'électrolyse	62
4.9	Résultats de séquestration avec le DTPA	62
4.10	Électrochimie versus oxygène conventionnel	63

LISTE DES FIGURES

1.1	Croissance de la consommation de papier en Amérique du Nord	5
2.1	Composition chimique du bois	9
2.2	Modèle de la lignine de bois mou	11
2.3	Précurseurs de la lignine	12
2.4	Schéma des méthodes d'oxydation	14
2.5	Schéma de réduction de l'oxygène	16
2.6	Mécanisme de l'oxydation de la lignine par l'oxygène	17
2.7	Système Eau-Pâte-Oxygène	18
2.8	Pouvoir redox de la substance	20
2.9	Schéma d'un conducteur électrolytique	20
2.10.	Schéma du réacteur utilisé pour l'électrolyse de l'eau	21
2.11	Réactions d'électrolyse à l'anode et à la cathode	23
2.12	Réactions d'électrolyse pour la délignification d'une pâte	24
3.1	Réacteur de délignification « in situ »	27
3.2	Schéma de la délignification par électrochimie	29
4.1	Schéma des contacts de l'anode rotative avec la pâte	41
4.2	Efficacité de délignification du procédé électrolytique	41
4.3	Effet de la consistance et du courant sur le blanchiment de la pâte	44
4.4	Influence du courant et du catalyseur sur la blancheur ISO	45
4.5	Effet du catalyseur sur l'indice kappa	46
4.6	Effet du catalyseur sur la viscosité de la pâte	47
4.7	Relation entre l'indice kappa et la viscosité	47
4.8	Effet de catalyseur sur la blancheur ISO	48
4.9	Relation entre la blancheur et l'indice kappa	49
4.10	Effet du courant sur l'indice kappa	50
4.11	Effet de l'intensité du courant sur la viscosité de la pâte	51
4.12	Indice kappa et viscosité en fonction du courant	51

4.13	Effet du courant sur le niveau de blancheur de la pâte	52
4.14	Blancheur et indice kappa en fonction du courant appliqué	53
4.15	Effet du temps d'électrolyse sur l'indice kappa	54
4.16	Viscosité en fonction du temps d'électrolyse	55
4.17	Indice kappa et viscosité en fonction du temps d'électrolyse	56
4.18	Effet du temps d'électrolyse sur la blancheur de la pâte	56
4.19	Relation entre le niveau de blancheur et l'indice kappa	57
4.20	Effet du taux d'alcali sur l'indice kappa de la pâte	58
4.21	Effet du taux d'alcali sur la viscosité de la pâte	59
4.22	Viscosité en fonction de l'indice kappa	59
4.23	Effet du taux d'alcali sur la blancheur de la pâte	60
4.24	Indice kappa et viscosité en fonction des autres variables	61
4.25	Électrochimie versus oxygène conventionnel	64
4.26	Influence du temps de délignification sur le volume massique	65
4.27	Influence du temps sur l'indice d'éclatement et la longueur de rupture	65
4.28	Influence du temps de délignification sur l'indice de déchirure	66
4.29	Effet de la récupération de l'électrolyte sur les propriétés de la pâte	67
4.30	Caractérisation environnementale des effluents	68

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CEDED :	Séquence de blanchiment d'une pâte chimique en 5 étapes C : Chlore; E : Extraction alcaline; D : Bioxyde de chlore
COHA :	Composés organiques halogénés absorbables
DBO ₅ :	Demande biochimique en oxygène à 5 jours
DCO :	Demande chimique en oxygène
CE :	Séquence de délignification C : Chlore; E : Extraction alcaline
V :	Voltage
E :	Force contre-électromotrice
R :	Résistance
I :	Courant
Ox :	Oxydant
Red :	Réducteur
E _o :	Différence de potentiel
E° :	Potentiel standard du couple Red/Ox
ISO :	Unité de blancheur
ACPP :	Association canadienne des pâtes et papiers

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Dans la littérature [1, 2], on retrouve plusieurs récits sur l'évolution du blanchiment. Jusqu'au 18^e siècle, la méthode de blanchiment employée consistait à soumettre les fibres textiles (lin, chanvre) , à des traitements alcalins qui permettaient de dissoudre ou de disperser les graisses des fibres. Les tissus étaient ensuite exposés au soleil et lavés. Sous ces conditions, il se produisait une décoloration et les tissus blanchissaient. Les Hollandais étaient passés maître à cette époque dans cette technique et la majeure partie des tissus blanchis passaient [1] par leurs mains. Les papiers étaient blanchis de la même façon car ils étaient constitués de chiffons.

La découverte du chlore par le chimiste suédois K.W. Scheele, en 1784, a révolutionné l'industrie du textile et du papier. Le premier agent de blanchiment véritable à base de chlore découvert en 1785 par le Français Berthollet fut l'eau de Javel. Cette solution d'hypochlorite était produite par l'adsorption du chlore dans une solution de potasse. Pendant tout le 19^e siècle, l'hypochlorite de calcium sera l'agent de blanchiment majeur connu sous le nom de poudre blanchissante, procédé mis au point par l'écossais Charles Tennant en 1798.

L'industrie, suite à la demande du consommateur, est toujours à la recherche d'une meilleure qualité de blanc. Actuellement, elle intensifie ces programmes de recherche pour éliminer les éléments chlorés de ces séquences de blanchiment.. Plus de vingt ans de recherche ont été nécessaires à l'implantation du bioxyde de chlore comme agent de blanchiment : ce qui conduit par la suite au développement d'une séquence à 5 étapes CEDED (C : chlore, E : extraction alcaline, D : dioxyde de chlore) permettant un niveau de blancheur élevé avec un minimum de perte des propriétés mécaniques.

Dans les années '60', pour la réduction de la consommation d'énergie et la perspective des contraintes environnementales, on a commencé à développer des procédés sans chlore. Les possibilités d'utilisation de l'oxygène, de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène ont été considérées.

Dans les années '80', les contraintes environnementales de plus en plus fortes ont amené les fabricants de pâtes chimiques à modifier les séquences de blanchiment. Plus sensibilisés aux problèmes de l'environnement, les fabricants de pâtes ont apporté des modifications à leurs techniques de blanchiment. L'utilisation de chlore gazeux a été réduite au profit du bioxyde de chlore, l'utilisation de l'hypochlorite est supprimée et l'utilisation de l'oxygène dans une séquence fut intensifiée. Mais jusqu'à aujourd'hui, s'il est possible d'éliminer le chlore gazeux et l'hypochlorite, il n'est pas encore envisageable économiquement pour les anciennes usines de se passer du bioxyde de chlore si l'on désire un degré de blancheur supérieur à 85% [7].

Les composés organiques halogénés absorbables (COHA) seront toujours un paramètre important qui influenceront le choix des procédés de blanchiment dans le futur. On a évalué qu'il faudra diminuer le taux de composés organiques halogénés absorbables à 0,1kg/t d'ici l'an 2000 et l'éliminer entièrement par la suite [3].

Tout cela fait que la recherche pour trouver de nouveaux procédés afin de diminuer ou d'éliminer totalement les produits chlorés dans les séquences de blanchiment des pâtes doit continuer. Le blanchiment électrochimique se veut une voie d'avenir pour des procédés sans chlore.

1.1 PROBLÉMATIQUE

Après la mise en pâte, les pâtes chimiques écruées contiennent toujours une certaine quantité de lignine colorée. Le niveau de blancheur de la pâte est plus bas, pour la pâte kraft écruée,

la blancheur se situant entre 10 et 20 % ISO. La lignine résiduelle doit donc être soutirée pour obtenir des pâtes blanchies avec des niveaux de blancheur supérieurs à 90% ou des pâtes semi-blanchies avec un niveau de blancheur avoisinant 65%. Pour ce faire, il faut utiliser des séquences de blanchiment dont le chlore, le bioxyde de chlore, l'extraction alcaline, le peroxyde d'hydrogène etc. font partie. Après le blanchiment de la pâte avec ces séquences chlorées, des produits dangereux pour l'environnement et les êtres humains se retrouvent dans les effluents [4-6].

La caractérisation environnementale de ces effluents est effectuée en terme de demande biochimique en oxygène (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), la coloration et la toxicité. Le niveau des composés organiques halogénés absorbables (COHA) est la source principale de la pollution que l'on retrouve dans les effluents après le blanchiment des pâtes [8]. Le tableau 1.1 montre les principaux symptômes engendrés par les organo-chlorés sur les êtres humains.

TABEAU 1.1 Symptômes engendrés par les organo-chlorés [8]

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Provoque des maladies cardio-vasculaires ou rénales - Responsables de certains cancers - Répercussions sur les taux de reproduction - Dommages au foie et aux reins - Nécroses cellulaires - Œdèmes cérébraux et pulmonaires |
|---|

Pour toutes ces considérations environnementales, l'industrie papetière mondiale doit continuer à diminuer son niveau de COHA, de DCO, de DBO_5 , la couleur et la toxicité dans ces effluents. Les lois gouvernementales canadiennes imposent déjà une limite de COHA (Tableau 1.2) dans les effluents des papeteries [6].

Dans le marché de la pâte à papier, on a besoin d'un certain niveau de blancheur du papier selon les utilisations (tableau 1.3).

TABLEAU 1.2 Limite des composés organiques halogénés absorbables (COHA) déchargés au Canada [6]

Province	Année	Limite de COHA (kg/tonne sec)
Québec	1995	<u>Résineux</u>
		2,5 (existante)
		1,5 (nouvelle)
		<u>Feuillus</u>
Ontario	1991	1,5 (existante)
		0,5(nouvelle)
Colombie Britannique	1992-1993	2,5
		2,5 (résineux)
		3,8 (feuillus)

TABLEAU 1.3 Niveau de blancheur de la pâte et du papier sur le marché

Pâte et papier	Blancheur, % ISO
pâte kraft écrue	10-20
pâte kraft (sac d'épicerie)	40-45
pâte kraft semi-blanchie	78-85
papier journal	58-62
papier essuie -tout	73
papier photocopie	78-82
papier fin	85-90

On remarque que le niveau de blancheur est supérieur à 80% pour plusieurs catégories de papier à valeur ajoutée. Pour fabriquer ces catégories, on utilise beaucoup de pâte chimique et par conséquent, elle doit être blanchie à un haut niveau, un haut niveau engendre un nombre d'étapes élevé dans la séquence de blanchiment. L'effluent des procédés de blanchiment étant très élevé en quantité, il s'ensuit une augmentation du niveau de la pollution.

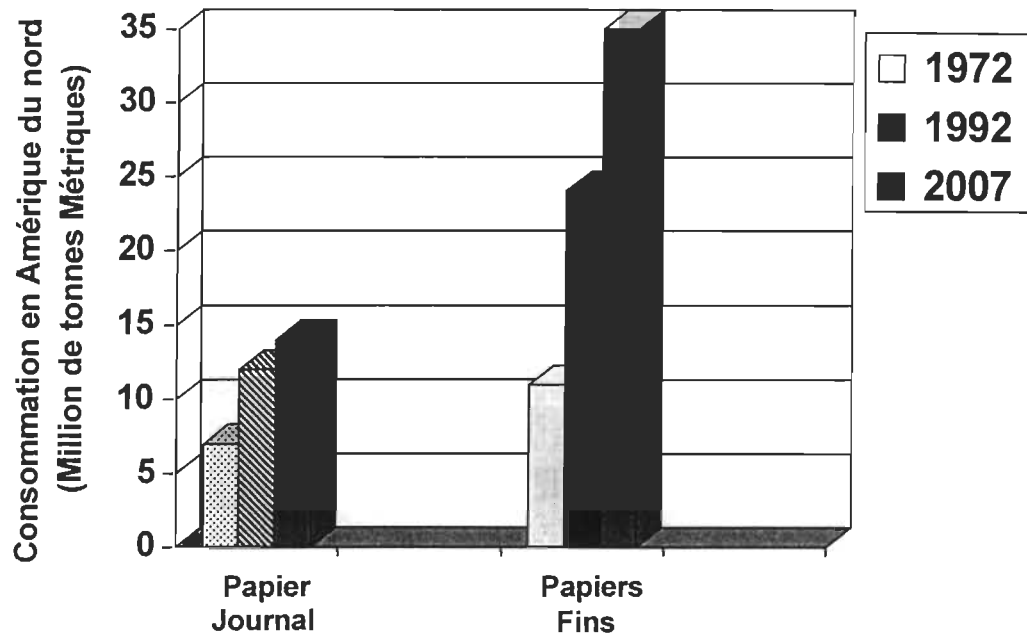


FIGURE 1.1 Croissance de la consommation de papier en Amérique du Nord [9]

On remarque sur la figure 1.1 que la croissance de la consommation du papier est plus rapide pour les papiers fins. Il y a eu une progression de 12 millions de tonnes métriques/année à 25 millions de tonnes métrique/année au cours des années 1972 à 1992 en Amérique du Nord. Cette consommation atteindra environ 35 millions de tonnes métriques/année en 2007. Une plus grande consommation de ces papiers provoquera donc une plus grande pollution s'il n'y a pas de changement dans les techniques de blanchiment.

La délignification à l'oxygène a été développée pour des raisons environnementales, économiques et pour réduire la consommation d'énergie [10]. Des réductions de DBO_5 , de

couleur et de composés organo-chlorés (COHA) sont les principaux bénéfices environnementaux du blanchiment à l'oxygène. L'enlèvement d'une partie de la lignine avant sa chloration permet cette réduction, la matière dissoute n'étant pas contaminée par les ions chlorures. Elle peut être retournée à la chaudière de récupération et servir de source d'énergie au lieu de polluant.

Toutefois, un blanchiment à l'oxygène nécessite une température élevée ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous une pression (0,68 MPa) [11] ce qui entraîne un coût supplémentaire pour l'équipement du réacteur. La réduction du coût en produits chimiques n'équilibre pas le coût d'opération du système de délignification à l'oxygène comparativement à un système chloré. Dans une délignification à l'oxygène, afin de conserver les propriétés de la pâte, l'élimination maximale de la lignine résiduelle après cuisson est de 50%, l'oxygène est un agent non sélectif.

En 1976, Chupka et coll. [12,13] ont montré les effets du ferricyanure de potassium en solution alcaline sur la délignification d'une pâte par un système électrolytique à température et pression ambiante. À partir de ce moment, on a commencé à s'intéresser à l'électrochimie comme méthode de blanchiment, car selon le potentiel appliqué, l'électrode se comporte comme un oxydant ou un réducteur. En présence de catalyseur, la méthode électrochimique peut être utilisée sous les conditions ambiantes et il y a possibilité de réutiliser l'électrolyte. Le principal oxydant fabriqué dans l'électrolyse en solution alcaline est l'oxygène, les avantages environnementaux sont similaires ou supérieurs à celui d'un blanchiment à l'oxygène conventionnel. Son utilisation dans le domaine du blanchiment des pâtes est par contre très difficile à cause des facteurs suivants :

- 1) Mauvaise efficacité suite aux problèmes de transfert de masse (consistance inférieure à 2%)
- 2) Efficacité du courant.

On remarque que la consistance de la pâte dans le procédé de Chupka est inférieure à 2%, ce qui rend difficile actuellement l'utilisation industrielle du procédé.

En 1986, Godsay et coll. [14,15] ont utilisé un système "ex-situ" avec le même catalyseur, ce système est beaucoup plus complexe que celui "in situ". Il est composé par deux bassins de réaction :

- 1) Bassin du réacteur électrochimique où il y a formation d'oxygène dans une solution alcaline en présence de ferricyanure de potassium, cette solution est acheminée dans le réacteur à pâte;
- 2) Bassin de pâte, au contact de la pâte, il y a formation de ferrocyanures, cette solution est par la suite dirigée vers le réacteur électrochimique pour régénérer les ferricyanures.

Comparativement aux travaux précédents, Godsay et coll. [14,15] ont réussi à augmenter la consistance de la pâte à 3% dans leur système. Par contre, le temps de réaction est encore très long, environ 6 heures de réaction pour 70% de délignification d'une pâte kraft de feuillus et 60% de délignification d'une pâte kraft résineux. Les travaux de Yuan-shing Perng et coll. [16,17] ont porté sur les complexes de métaux de transitions pour les utiliser comme catalyseurs de délignification. Les résultats obtenus ont montré que c'est le potentiel de réduction du couple redox qui régit l'efficacité de catalyse. Les complexes étudiés ont montré un potentiel redox équivalent ou légèrement supérieur au ferricyanure soit de 0,42 E°/V.

Gyenge et al [18] ont utilisé le complexe manganèse aminopolycarboxylate (CyDTA/Mn) en présence d'oxygène dans un système électrochimique 'in-situ' pour la délignification d'une pâte kraft de résineux. Le nombre kappa est passé de 30,0 à 15,0, sous une consistance de 1%, une pression d'oxygène de 101 kPa à une température de 80 °C.

1.2 OBJECTIF

L'objectif général du projet consiste à délignifier une pâte kraft par voie électrochimique sans chlore. Nous prévoyons développer une méthode de délignification électrochimique

« in situ » adapté au milieu papetier. Une anode rotative à surfaces multiples est conçue pour accroître l'efficacité du courant, réduire les problèmes de transfert de masse et diminuer la consommation de produits chimiques dans les séquences de blanchiment. Les paramètres étudiés sont : l'efficacité du courant, le catalyseur, la charge d'alcali et le temps de réaction. Les résultats obtenus seront comparés à un blanchiment conventionnel à l'oxygène.

La caractérisation environnementale comprendra la demande biochimique en oxygène, la demande chimique en oxygène, la couleur et la toxicité de notre système électrolytique.

CHAPITRE II

THÉORIE

2.1 CHIMIE DU BOIS

La composition chimique du bois est complexe, il existe entre 60% et 70% de glucides, 20 à 30% de substances phénoliques, 3 à 5% de matières extractibles et 0.3 à 1% de matières minérales (figure 2.1).

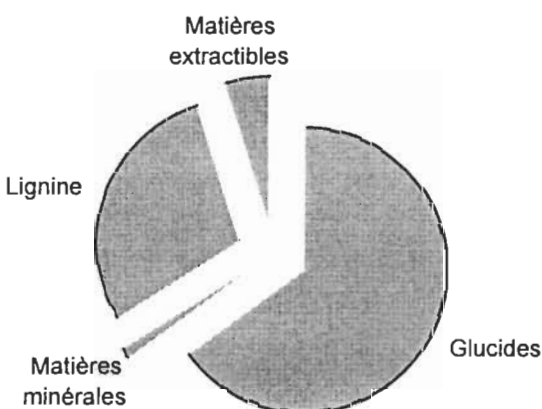


FIGURE 2.1 Composition chimique du bois

Les composants peuvent être classés selon leur proportion dans l'ordre suivant:

- *Les glucides représentent environ 70% du bois. Ils comprennent:*
 - la cellulose
 - les hémicelluloses
- *Les substances phénoliques (environ 30%), comprenant:*
 - la lignine
 - les tanins, les substances colorées etc.
- *Les substances résineuses (environ 5%), comprenant:*
 - les constituants volatils tels que la térébenthine
 - les acides résineux qui peuvent représenter 5% du bois
 - les esters des acides gras du glycérol ou des stérols dans une proportion de 1% à 5%.

- ♦ les terpènes et composés terpénoïdes
- ♦ les protéines rarement en quantités supérieures à 1%
- *Les constituants minéraux: 0,3 à 1%*
 - les constituants mineurs: alcaloïdes, aldéhydes, acides dicarboxyliques sous la forme de leurs sels de calcium.

2.1.1. Les glucides

2.1.1.1 Cellulose

Elle est formée de longues chaînes de motifs anhydroglucose (β -cellobiose) et se retrouve dans les proportions de 40 % à 60 % dans les végétaux utilisés habituellement dans les usines de pâtes.

2.1.1.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères glucidiques contenant d'autres glucides que le β -D(+)-glucose et possèdent un degré de polymérisation moyen de 150. Elles se caractérisent par leur solubilité dans les solutions alcalines diluées.

2.1.2 Les substances phénoliques

2.1.2.1 Lignine

La fraction non saccharidique du bois, comprend plusieurs produits dont le composé majeur qui nous intéresse le plus dans notre étude est la matière incrustante de la cellulose c'est à dire, la lignine. Cette lignine est un polymère amorphe dont la structure est très complexe. (figure 2.2) [20]. Elle n'est pas une substance unique comme peut l'être la cellulose, elle est différente, quant à sa composition entre les espèces végétales et, pour le même végétal, elle varie avec l'âge des tissus. Elle est également différente selon sa situation géographique dans la fibre.

L'isolation de la lignine des végétaux est par conséquent très difficile, elle entraîne invariablement la formation de dérivés selon la nature du procédé d'isolation et des agents chimi-

ques utilisés. Les lignines obtenues sont appelées 'lignines d'extraction'. Ces produits peuvent se classer en deux groupes:

- Le premier comprend les lignines sulfuriques, chlorhydriques et la lignine cuproxammonium (liqueur de Schweitzer);
- Le second est celui des lignines précipitées à partir des solutions obtenues en traitant les végétaux par des solvants organiques ou certains réactifs.

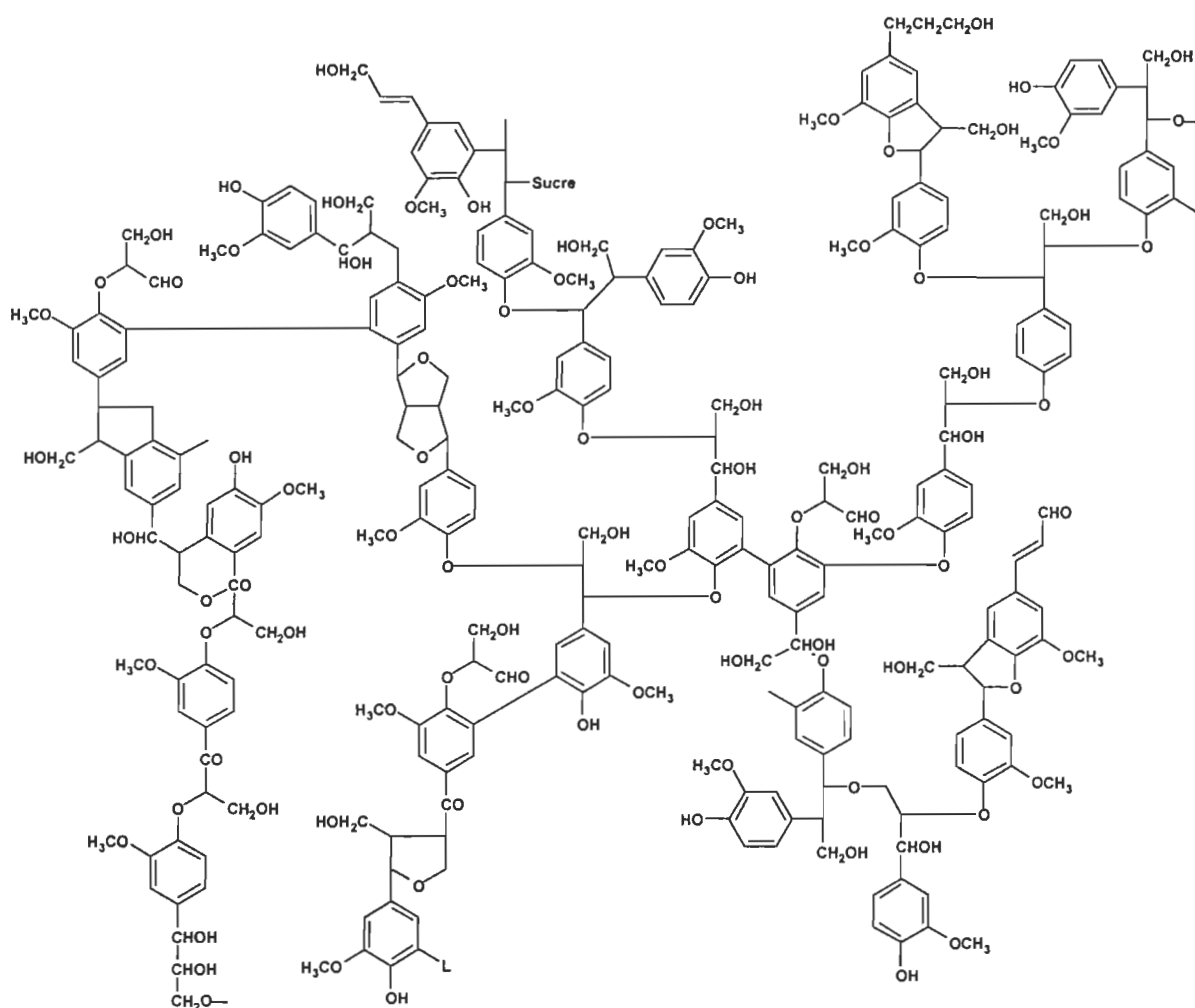


FIGURE 2.2 Modèle de lignine de bois mou [20]

La lignine du bois mou se compose surtout d'unités guaiacyles venant de précurseurs dont le plus dominant est l'alcool trans-coniférylique, tandis que la lignine du bois dur est formée à

la fois d'unités guaïacyles et syringyles, dérivées de l'alcool trans-coniférylique et du l'alcool trans-sinapylique, respectivement (figure 2.3) [19].

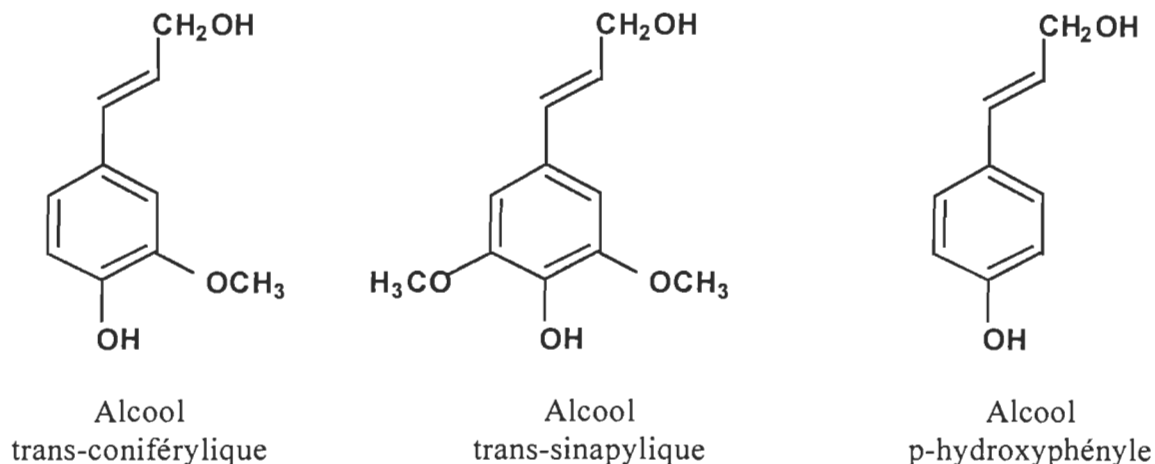


FIGURE 2.3 Précurseurs de la lignine [19]

2.1.2.2 Types de lignine

Le choix de la méthode d'extraction pour isoler la lignine influence grandement les propriétés de la lignine extraite en raison des nombreuses modifications structurales qui en résultent. Le tableau 2.1 montre ces différentes techniques qui ont permis de déterminer les formules empiriques des lignines.

TABLEAU 2.1 Formules empiriques de base de diverses lignines [20]

Essence	Mode d'extraction	Formule empirique
Épinette	Lignine naturelle de Brauns	$C_9H_{8,7}O_{2,6}(OCH_3)_{0,9}$
Épinette	Acide lignosulfonique	$C_9H_{8,7}O_{2,6}(OCH_3)_{0,94}$
Tremble	Lignine naturelle de Brauns	$C_9H_{7,89}O_{2,45}(OCH_3)_{1,24}$
Tremble	Acide lignosulfonique	$C_9H_{8,8}O_{3,8}(OCH_3)_{1,5}$
Bouleau	Lignine naturelle de Brauns	$C_9H_8O_{3,1}(OCH_3)_{0,93}$
Bouleau	Lignine CEL	$C_9H_{8,1}O_3(OCH_3)_{0,92}$

2.1.2.3 Principaux groupements de la lignine

La lignine dans le bois possède une couleur blanche. Les lignines d'extraction ont une couleur allant du jaune pâle au brun foncé suite aux modifications apportées par les divers procédés chimiques. Les principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C9 sont présentés dans le tableau 2.2.

Parmi ces groupements chromophores, citons notamment les fonctions phénoliques (30% des unités C9), les structures condensées d'au moins deux noyaux aromatiques (12%), les fonctions carbonyles (7%) et les structures aldéhydiques-éthyléniques telle que la coniféral-déhyde [$C=C-CHO$] (3%).

TABLEAU 2.2 Principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C9 [19]

Groupements	Épinette	Bouleau
Méthoxyle: $-OCH_3$	92 - 96	139 - 158
Phénolique libre: $\phi-OH$	15 - 30	9 - 13
Alcool benzylique: $\phi-CH_2OH$	15 - 20	
Éther cyclique	3 - 5	
Éther non cyclique type benzyle: $\phi-O-$	7 - 9	
Liens éthyléniques: $C=C$	7	
Carbonyle: $C=O$	20	

2.2 DÉLIGNIFICATION CONVENTIONNELLE À L'OXYGÈNE

Après la mise en pâte, les pâtes chimiques écruées contiennent toujours de la lignine résiduelle. Pour obtenir des pâtes blanchies avec un niveau de blancheur supérieur à 90% ISO ou une pâte semi-blanchie avec 65% ISO, il faut réduire le taux de lignine résiduelle après la cuisson.

Dans le domaine du blanchiment des pâtes, il existe deux types de procédés pour délignifier la pâte. Ces sont des réactions d'oxydation ou de réduction, dans le blanchiment des pâtes chimiques les réactions d'oxydation prédominent, la figure 2.4 montre les diverses méthodes d'oxydation :

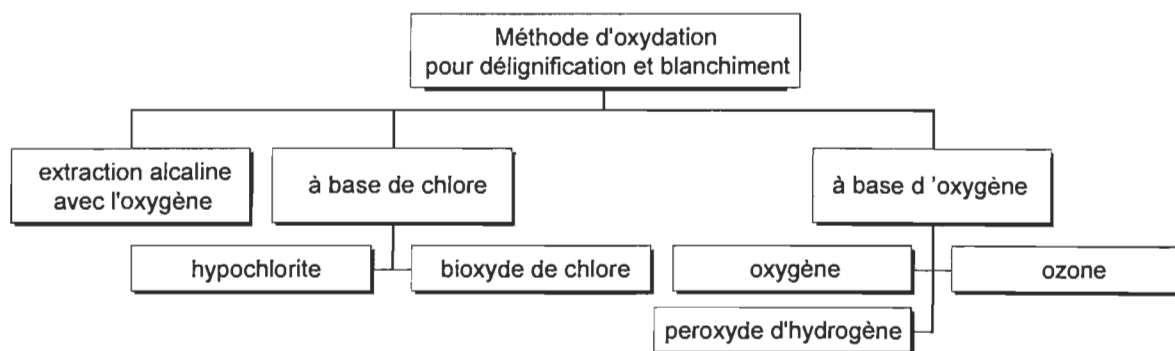


FIGURE. 2.4 Schéma des méthodes d'oxydation

Réactions d'oxydation à base d'éléments chlorés

Pour obtenir des pâtes chimiques blanchies, les traitements pour l'enlèvement de la lignine sont en grande partie effectués selon des procédés multi-stades, c'est à dire en séquence de blanchiment. La première partie consiste en un traitement de délignification sur la pâte écrue et entraîne peu ou pas d'augmentation du niveau de blancheur de la pâte. Le chlore avec l'hydroxyde de sodium (CE) est généralement appliqué dans cette partie. Depuis soixante ans maintenant, le chlore est l'un des éléments chimiques bon marché et efficace pour délignifier la pâte. Le chlore étant un électrophile fort, il réagit avec les composés organiques selon des réactions d'addition, de substitution et d'oxydation. Lorsqu'il est appliqué sur la pâte écrue, des réactions de ce type dégradent la lignine résiduelle et la rend partiellement soluble dans les solutions alcalines. Dans les conditions de chloration tel qu'utilisées en industrie, le chlore en solution aqueuse réagit partiellement avec la cellulose, principalement sur le lien glucosidique. Le chlore est l'agent principal qui est responsable de la production des organo-chlorés [32]..

Le premier agent de blanchiment utilisé pour diminuer la coloration de la pâte écrue fut l'hypochlorite de sodium. L'hypochlorite attaque et dégrade la lignine, comme le chlore, il n'est pas spécifique à la lignine, il est également responsable de produits organo-chlorés et de la formation de chloroforme [33].

Le bioxyde de chlore est utilisé commercialement depuis 1946 [34]. Son expansion rapide et presque universelle, comme agent de blanchiment, est due à sa sélectivité. Il réagit rapidement avec la lignine sans produire de dégradation au niveau de la cellulose et des hémicelluloses. Il est capable de blanchir une pâte chimique à un niveau de blancheur élevé sans perte de propriétés mécaniques de la pâte. Actuellement, la très grande majorité des usines d'Amérique du nord qui fabriquent une pâte kraft blanchie (supérieur à 80%) utilisent dans leurs séquences le bioxyde. Jusqu'à aujourd'hui, s'il est possible d'éliminer le chlore gazeux et l'hypochlorite, il n'est pas encore envisageable économiquement de se passer du bioxyde de chlore, si on désire un degré de blancheur supérieur à 85%.

Blanchiment avec l'oxygène gazeux

La réduction des éléments chlorés dans les séquences de blanchiment des pâtes chimiques a permis de développer des agents tel que l'oxygène, le peroxyde etc. au cours de la dernière décennie. Le développement de la délignification à l'oxygène ou le blanchiment à l'oxygène a été dicté par des considérations économiques, environnementales et de réduction de la consommation d'énergie. Des réductions de la demande biochimique en oxygène (DBO_5) et de la formation de composés organo-chlorés sont les principaux bénéfices environnementaux du blanchiment à l'oxygène. L'enlèvement d'une partie de la lignine avant sa chloration permet cette réduction, la matière dissoute n'étant pas contaminée par les ions chlorures [35].

L'utilisation de l'oxygène dans une première étape permet de réduire les besoins en chlore, en soude et en bioxyde de chlore dans les étapes subséquentes. La réduction du chlore et de la soude est proportionnelle à la quantité de lignine éliminée dans l'étape oxygène. La faci-

lité de blanchir une pâte délignifiée à l'oxygène permet une réduction du nombre d'étapes dans la séquence '*short séquence bleaching*' et une réduction des coûts d'énergie et d'opération. Le terme réduction d'énergie utilisé comprend:

- Réduction de la chaleur de combustion du matériel à brûler de l'étape oxygène.
- Réduction de l'énergie de raffinage

La fabrication de l'oxygène nécessite seulement 1/8 de l'énergie utilisée pour la fabrication d'une quantité équivalente de chlore. Toutefois, l'oxygène demande une température plus élevée sous pression. La réduction des coûts en produits chimiques n'équilibre pas le coût d'opération d'un système oxygène comparativement au système chloré même si la liqueur blanche (soude + oxygène) est moins dispendieuse. L'enlèvement d'une partie de la lignine par l'oxygène n'est que partiel, soit un maximum de 50% de la lignine résiduelle, au delà de cette réduction, l'oxygène attaque sévèrement la matière cellulosique. Les réactions de réduction de l'oxygène sont présentées à la figure 2.5.

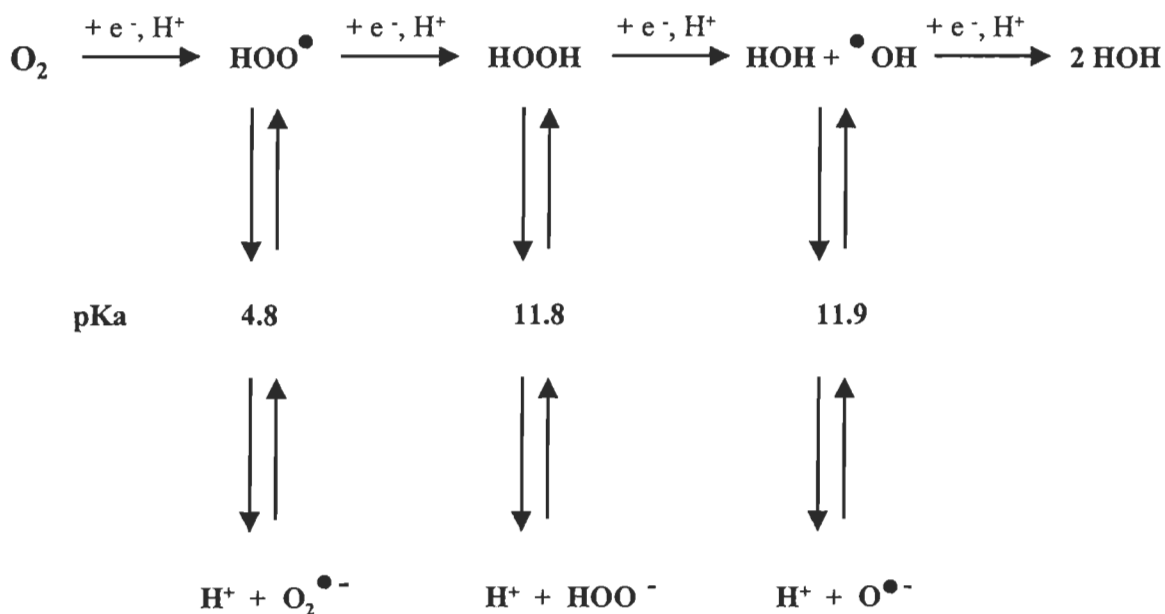


FIGURE 2.5 Schéma de réduction de l'oxygène [21]

Parmi ces espèces, les composés moléculaires ou ioniques sont des oxydants doux (O_2 , H_2O_2 , HOO^\cdot), alors que les espèces radicalaires (HO_2^\cdot et HO^\cdot) sont des oxydants puissants et non spécifiques.

2.2.1. Réactions avec la lignine

Plusieurs études [21] utilisant des composés modèles de la lignine montrent que les groupements phénoliques et énoïques constituent les principaux sites d'attaque oxydante en milieu alcalin. L'oxygène provoque des réactions radicalaires en chaînes. L'oxydation est amorcée par l'action sur un hydroxyle (alcool ou phénol). Le milieu alcalin permet de créer des fonctions OH phénoliques par hydrolyse alcaline de liaisons intramoléculaires et d'assurer l'ionisation des phénols (à caractère acide). La figure 2.6 représente schématiquement l'oxydation de la lignine par l'oxygène.

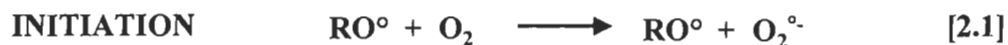


FIGURE 2.6 Mécanisme de l'oxydation de la lignine par l'oxygène [21]

2.2.2 Cinétiques de la réaction

Théoriquement, dans un blanchiment à l'oxygène, on peut classer la lignine en deux types, selon sa facilité d'enlèvement. Le premier type de lignine est extraite durant les dix

premières minutes de la réaction. Le second est fonction de la quantité de lignine que l'on souhaite éliminer, le temps de réaction variera en fonction de cette quantité.

Par contre en pratique, on n'observe pas ce phénomène, la réaction étant en relation directe avec la disponibilité de l'alcali dans le système. Les vitesses d'élimination des deux types de lignine augmentent avec la concentration d'alcali, la pression partielle de l'oxygène et la température [35].

Selon le type de réaction et des conditions mises en oeuvre, la vitesse de délignification peut être déterminée, soit par la vitesse intrinsèque de réaction de chacun des produits chimiques ou par le transfert de masse de l'oxygène ou par le transfert de masse de l'alcali à la fibre. Selon les conditions, la vitesse de transfert de l'oxygène limitera la vitesse de tout le procédé. La faible solubilité de l'oxygène en milieu alcalin accroît les problèmes de transfert [36]. L'oxygène doit traverser une interface gaz-liquide puis se diffuser à travers un film liquide qui entoure la fibre pour finalement se diffuser dans les parois de la fibre avant de réagir. La figure 2.7 illustre le procédé.

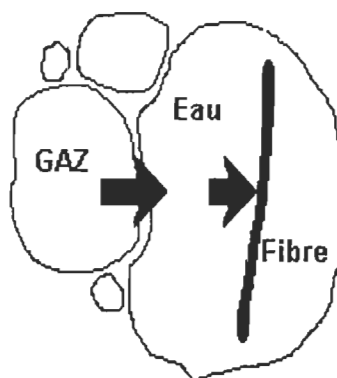


FIGURE 2.7 Système Eau - Pâte - Oxygène

Un bon système doit absolument faciliter le transfert de l'oxygène à travers la phase liquide. Donc, pour le système d'oxygène conventionnel, les pressions partielles de l'oxygène dans la phase gazeuse et à l'interface gaz-liquide doivent être suffisamment élevées.

2.3 DÉLIGNIFICATION PAR L'ÉLECTROCHIMIE

La délignification électrochimique se veut une méthode potentiellement bonne car selon le potentiel appliqué, l'électrode se comporte comme un oxydant ou un réducteur.

Comme l'oxygène conventionnel, une méthode de blanchiment électrochimique peut permettre d'éliminer ou diminuer le niveau des composés organiques halogénés absorbables (COHA), de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la demande biochimique en oxygène (DBO₅) dans l'effluent du blanchiment. Elle peut également permettre de réduire la consommation de produits chimiques (bioxyde de chlore, peroxyde etc.) dans les étapes subséquentes.

L'un des objectifs de notre projet est de concevoir un réacteur aussi simple que celui utilisé dans un blanchiment à l'oxygène conventionnel.

2.3.1. Théorie fondamentale de l'électrochimie

L'électrochimie est l'étude des phénomènes se produisant au contact d'une électrode et d'un électrolyte. Un tel système *électrode-électrolyte* constitue ce que l'on appelle souvent une demi-pile. Si on associe deux demi-piles en plongeant deux électrodes identiques ou non dans deux électrolytes (identiques ou non, mais réunis par un électrolyte), on constitue une pile ou une cellule électrolytique. Grâce à un apport d'énergie électrique, une électrolyse permet de réaliser des réactions d'oxydoréduction en sens inverse de celui prévu par la thermodynamique.

Pour générer les réactions d'électrolyse, il est très important de connaître le potentiel standard du couple redox d'un matériel. En d'autres termes, le pouvoir oxydant d'un matériel Ox (matériel oxydant) est d'autant plus fort que l'Ox appartient à un couple Ox/Red de potentiel élevé, et également le pouvoir réducteur d'un matériel Red (matériel réducteur) est d'autant plus fort que le Red appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard faible.

(figure 2.8). Lorsque deux ou plusieurs matériaux sont mis en présence autour de la même l'électrode, la matériel qui va générer la réaction indiquera le potentiel standard d'un couple redox.

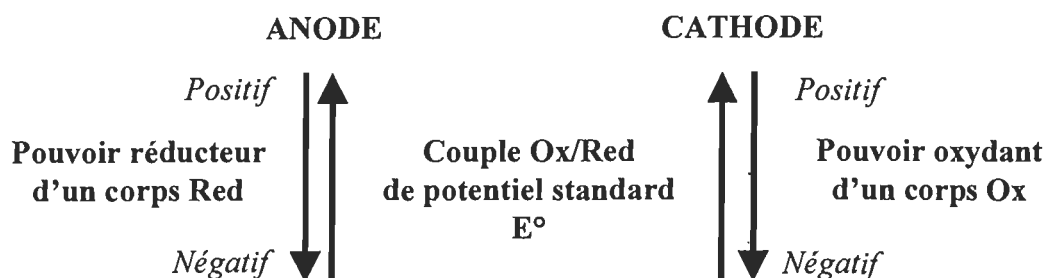


FIGURE 2.8 Pouvoir redox de la substance

Pour un conducteur électrolytique, le courant demeure pratiquement nul et l'électrolyse est dite invisible, i.e. tant que la différence de potentiel aux bornes n'a pas atteint une valeur E_0 appelée différence de potentiel minimal d'électrolyse. Si V devient supérieur à E_0 , le courant passera, l'électrolyte est alors décomposé (électrolyse visible) et la relation $I = f(V)$ tend à devenir linéaire (figure 2.9).

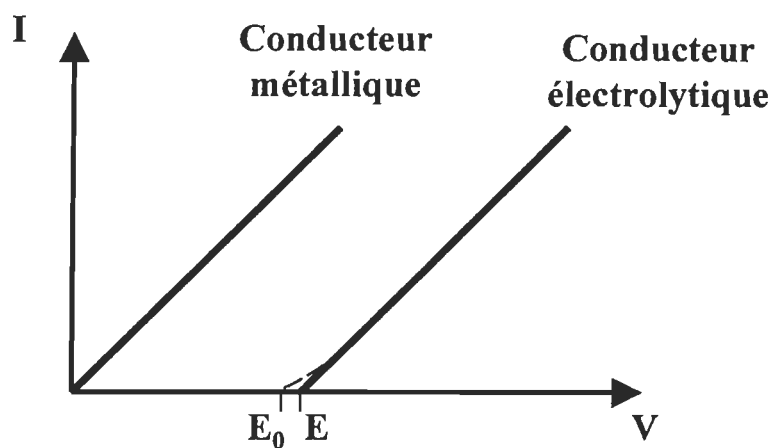


FIGURE 2.9 Schéma d'un conducteur électrolytique

Expérimentalement la valeur de E_0 est très mal déterminée, elle dépend non seulement de l'électrolyte considéré, mais également des conditions expérimentales, en particulier de la température et surtout de la nature des électrodes [37]. En général, on détermine une valeur

empirique de E en extrapolant linéairement la courbe à courant nul. Donc pour un électrolyte donné et des conditions expérimentales bien déterminées, on peut alors écrire que:

$$V = E + RI \quad [2.6]$$

Cette relation exprime la loi d'Ohm, généralisée pour un élément de circuit de résistance R et comprenant un récepteur, E n'étant autre que la force contre-électromotrice de ce récepteur constitué ici par la cellule électrolytique. Pour réaliser la délignification par l'électrochimie, l'électrolyse de l'eau alcalinisée avec de l'hydroxyde de sodium est utilisé pour fournir l'oxydant (oxygène) dans un système 'in situ'. La figure 2.10 montre une cellule électrolytique de l'électrolyse de l'eau alcalinisée.

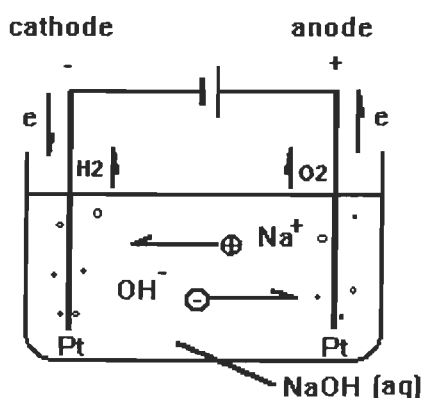
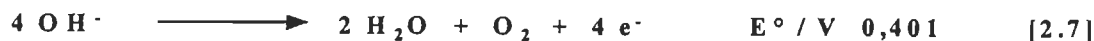
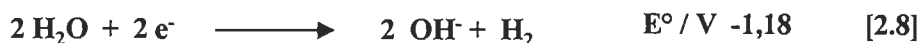


FIGURE 2.10 Schéma du réacteur utilisé pour l'électrolyse de l'eau

L'électrolyte est composé de molécules d'eau H_2O , d'ions sodium, d'ions hydroxyde, à l'anode, seuls les ions OH^- peuvent s'oxyder selon:



À la cathode, deux espèces présentes dans l'électrolyse sont susceptibles d'être réduites : la molécule H_2O et l'ion sodium Na^+ selon les réactions:



Le potentiel de Na^+/Na étant très faible, l'ion Na^+ est très difficile à réduire. L'équation 2.8 représente la seule réaction cathodique. Le bilan de l'électrolyse est la somme des demi-équations 2.7 et 2.8.



L'eau pure n'étant pratiquement pas conductrice, il faut lui ajouter un électrolyte dont ni l'anion, ni le cation ne soient susceptibles de réagir aux électrodes. On peut utiliser soit un acide (H_2SO_4), soit une base (NaOH) ou même un sel (Na_2SO_4) [38]. L'eau (alcaline pour une meilleure conductivité) se décompose en gaz hydrogène H_2 et oxygène O_2 . De l'équation globale, on peut constater qu'il se dégage simultanément une mole d'hydrogène (H_2) pour une demi-mole de d'oxygène (O_2). S'il n'y avait pas de surtensions minimales pour les dégagements gazeux, la tension minimale à appliquer serait plus faible, égale à ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 / \text{OH}^-} - E^\circ_{\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 + \text{OH}^-} = 1,23 \text{ V}$) dans les conditions de cette électrolyse. Les surtensions sont très dispendieuses en énergie électrique. Pour les réduire, on peut agir sur les trois facteurs qui influent sur la valeur des surtensions :

- le métal constituant l'électrode;
- le pH de l'électrolyte;
- la température du milieu réactionnel.

2.3.2. Réaction électrochimique dans la délignification

En résumé, le blanchiment à l'oxygène possède des avantages sur l'environnement comparativement au chlore. Mais du point vue pratique, les conditions d'opération sont plus difficiles, il faut utiliser une pression élevée d'oxygène (environ 0,45 mPa) et de haute température (environ 100 °C) pour obtenir un pourcentage de délignification de 50%. Tel que mentionné précédemment, Chupka et coll. [12,13] ont montré les effets du ferricyanure de potassium sur la délignification d'une pâte par un système électrolytique, ils ont démontré que le ferricyanure est un oxydant qui peut provoquer la délignification de la pâte et que le ferricyanure est régénéré autour de l'anode. Par la suite, Godsay et coll. [14,15] ont démon-

tré que le ferricyanure peut agir comme catalyseur de délignification avec l'oxygène. Dans le système « ex-situ » utilisé, les réactions peuvent se subdivisées en trois parties : les réactions de la cellule, les réactions des solutions et les réactions de la pâte. L'ion ferricyanure en présence d'oxygène oxyde la lignine de la pâte et génère du ferrocyanure avant de former un radical sur la lignine. La solution contenant le ferrocyanure est acheminé par la suite vers la cellule pour régénérer par électrolyse, le ferricyanure. Le milieu alcalin favorise la solubilité de la lignine oxydée. Les figures 2.11 et 2.12 représentent les diverses réactions lors d'un blanchiment par électrolyse.

Réaction à l'anode	$\text{Fe (CN)}_6^{4-} \rightarrow \text{Fe (CN)}_6^{3-} + e^-$	$E^\circ / \text{V } 0,44$
	$4 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + 4 e^-$	$E^\circ / \text{V } 0,401$
Réaction à la cathode	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{ OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$	$E^\circ / \text{V } -1,18$

FIGURE 2.11 Réactions d'électrolyse à l'anode et à la cathode

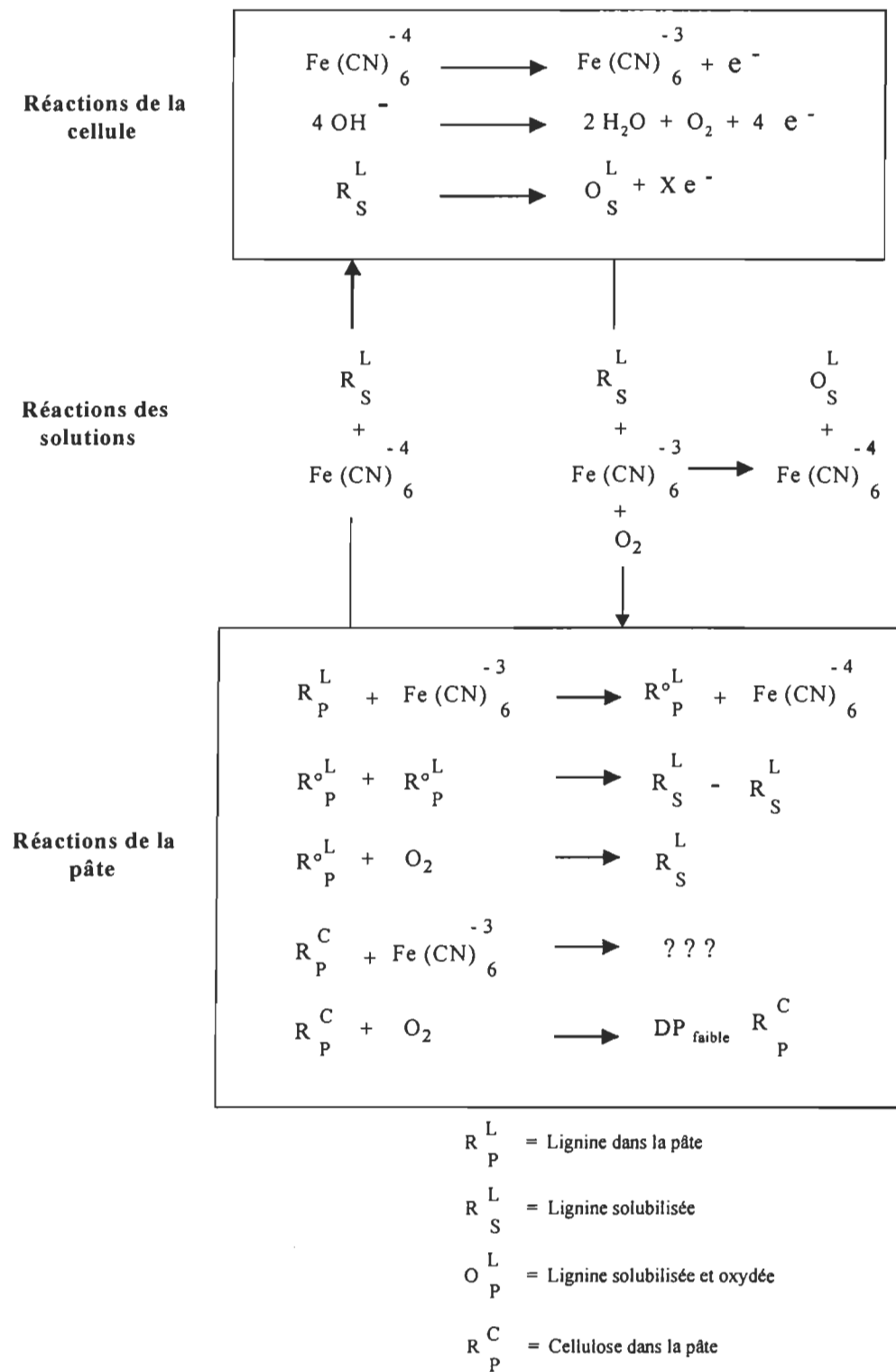


FIGURE 2.12 Réactions d'électrolyse pour la délignification d'une pâte

CHAPITRE III

EXPÉRIMENTATIONS

3.1 MATÉRIELS

3.1.1. Pâte écrue

La pâte kraft de résineux provenait de la compagnie Abitibi-Consolidated de Trois-Rivières. Les propriétés telles que l'indice kappa, la viscosité et le degré de blancheur sont présentées dans le tableau 3.1. La pâte a été réfrigérée à 5 °C pendant la durée du projet.

TABLEAU 3.1 Propriétés de la pâte kraft

Paramètre	
Indice kappa	28,8
Viscosité, cP	38,3
Blancheur, ISO%	26,9

3.1.2. Pâte traitée avec une solution alcaline (kraft/extraite)

La pâte écrue a été prétraitée par une solution alcaline. Les conditions de l'extraction sont présentées dans le tableau 3.2:

TABLEAU 3.2 Conditions d'une extraction alcaline

NaOH, (Normal)	1
Temps, (h)	4
Température, °C	Ambiante

Après le prétraitement, les propriétés de la pâte ont été déterminées selon les normes standard de l'Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, les résultats sont présentés dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 Propriétés de la pâte après une extraction alcaline

Propriétés	
Indice kappa	24.7
Viscosité, cP	29,4
Blancheur, ISO%	29.93

3.1.3. Produits chimiques utilisés lors des expérimentations

La caractérisation, la concentration, la fonction et l'utilisation des produits chimiques utilisés sont présentées dans le tableau 3.4.

TABLEAU 3.4 Propriétés des produits chimiques utilisés

<u>Produit</u>	<u>Caractérisation</u>	<u>Concentration</u>	<u>Fonction</u>	<u>Utilisation</u>
Hydroxyde de sodium	Solide	98+%	Électrolyte et extraction	Procédé de déli-gnification
Ferricyanure de potassium	Solide	98%	Catalyseur et l'électrolyte	Procédé de déli-gnification
Permanganate de potassium	Standard concentré	1/10 N	Oxydant	Indice kappa
Thiosulfate de sodium	Standard volumétrique concentré	-	réducteur	Indice kappa
Iodure de potassium	Solide	-	réactif	Indice kappa
Amidon	Solide	-	indicateur	Indice kappa
Cupriéthylènediamine (CED)	Solution	Molarité du cuivre:0,98-1,02	Solvant de cellulose	Viscosité
Sel acide du diéthylène-triaminepentaacétate de sodium (DTPA)	Solution	40%	Séquestrant	Traitement de séquestration
Sulfate de nickel (II) hexahydraté	Solide	99%	Solution d'électro-déposition	Traitement de l'anode de nickel
Chlorure de nickel, hexahydraté	Solide	98,6%	Solution d'électro-déposition	Traitement de l'anode de nickel
Acide borique	Solide	98+%	Solution d'électro-déposition	Traitement de l'anode de nickel

3.2 MÉTHODES

3.2.1. Délignification par la méthode électrochimique

3.2.1.1 Réacteur utilisé pour l'électrochimie

Le montage de la délignification par électrolyse « in-situ » avec une l'anode rotative est montrée à la figure 3.1.

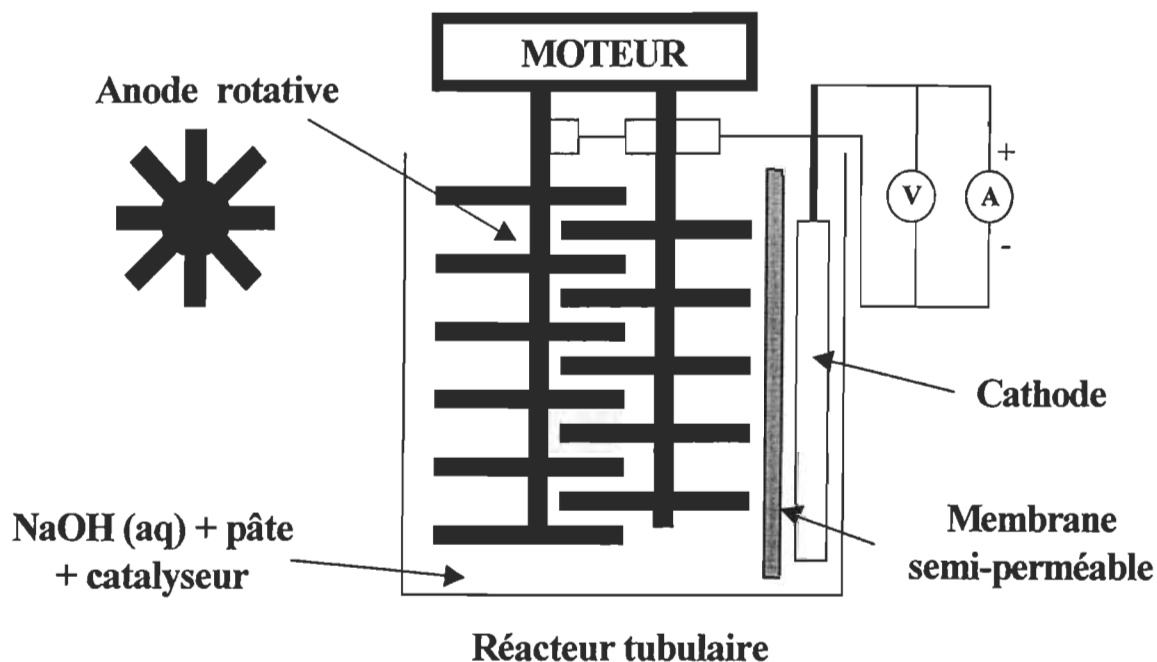


FIGURE 3.1 Réacteur de délignification « in situ »

Le matériel utilisé pour l'anode a été du nickel ou de l'acier inoxydable. L'anode de nickel devait subir un traitement avant son utilisation dans le système. La surface utilisée pour l'anode est présentée dans le tableau 3.5. Le carbone a servi comme matière pour la cathode. Des membranes semi-perméables ont été installées entre l'anode et la cathode pour séparer les réactions entre les deux électrodes.

Pour faciliter notre travail, le volume de la cellule était de 1 litre pour l'anode de nickel et 500 ml pour l'anode en l'acier inoxydable. Un système de courant continu, RAPID, DC power supply a été utilisé pour contrôler l'intensité du courant pendant l'électrolyse.

TABLEAU 3.5 Surface de l'anode

Anode	Surface totale (m ²)
Ni	0.028
Acier inoxydable	0.016

Le traitement de l'anode au nickel

Après deux ou trois réactions d'électrolyse, nous avons traité à nouveau la surface de l'anode au nickel par une réaction d'électrodéposition. Les conditions de ce traitement [22] sont présentées dans les tableaux 3.6 et 3.7.

TABLEAU 3.6 Traitement de l'anode au nickel

Solution de l'électrodéposition	Charge
NiSO ₄ 6H ₂ O	240-340 g/L
NiCl 6H ₂ O	30-60 g/L
H ₃ BO ₃	30-40 g/L

TABLEAU 3.7 Condition d'électrodéposition

Condition d'électrodéposition	
Courant, A	0,2
Temps, min	60

3.2.1.2 Procédé d'électrochimie

Les étapes de la délignification par l'électrochimie sont présentées à la figure 3.2. Les deux pâtes utilisées sont une pâte écrue (pâte kraft) et une pâte kraft/extraite. Après la délignification par la méthode électrochimique, la pâte est filtrée. Le filtrat est recueilli pour être réutiliser.

La pâte délignifiée est lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer toutes les matières qui peuvent être dissoute dans l'eau. Après ce lavage, la pâte subit un traitement de séquestration avec le DTPA pour enlever tous les métaux résiduels qui ont pu être générés pendant l'électrolyse.

La pâte subit un second lavage avant de déterminer les propriétés de la pâte délignifiée. Les caractérisations environnementales des effluents sont déterminées et comparées aux effluents du blanchiment à l'oxygène conventionnel.

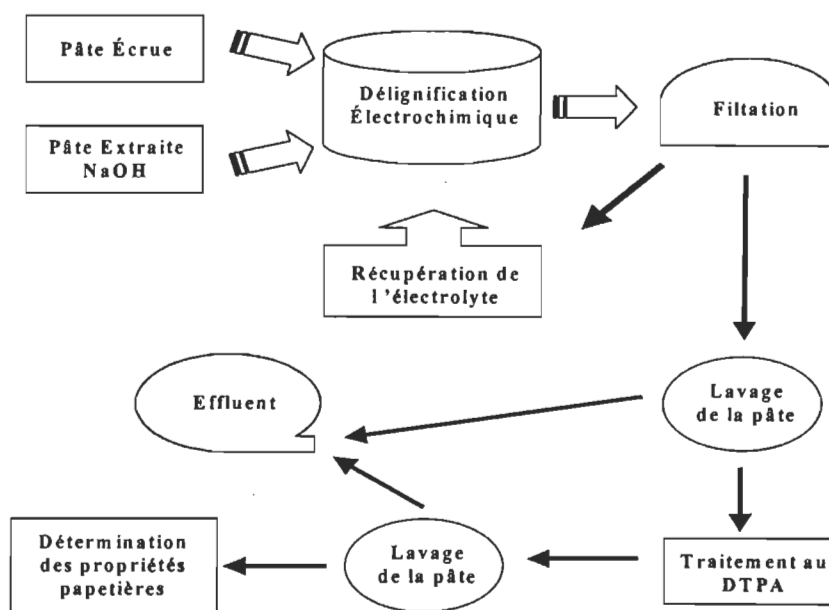


FIGURE 3.2 Schéma de la délignification par électrochimie

3.2.2 Préparation de la pâte

3.2.2.1 Consistance de la pâte

La détermination de la concentration de la pâte a été déterminée par la méthode standard D.16 de l'ACPP. La concentration en pâte se définit comme : la masse anhydre de matière en suspension dans 100 grammes de pâte. La détermination de la concentration en pâte se fait par gravimétrie. La consistance de la pâte est calculée selon l'équation 3.1.

$$C = (W_1 - W_2) / W_3 \quad [3.1]$$

où C est la consistance de pâte, W_1 est la masse anhydre du gâteau de fibres et du filtre (g), W_2 est la masse anhydre du filtre (g) et W_3 est la masse initiale de la suspension à filtrer (g).

3.2.2.2 Pâte kraft/extraite

Le tableau 3.8 présente la charge d'hydroxyde de sodium utilisée pour effectuer l'extraction en milieu alcalin. Après 4 heures d'extraction, la pâte est filtrée et lavée pour éliminer les produits d'extraction de la pâte est ar la suite conservée à 5 °C avant de servir au processus de délignification électrochimique.

TABLEAU 3.8 Substances utilisées lors de l'extraction de la pâte

Substance	Charge, g
Eau déminéralisée	1000
Pâte sèche	40
NaOH	40

3.2.3 Délignification par l'électrolyse

L'électrolyse des pâtes est réalisée dans notre réacteur « in-situ » avec des anodes rotatives à une consistance de 5 %. Les électrolytes, l'hydroxyde de sodium et le catalyseur (ferri-cyanure de potassium) sont dissous dans l'eau déminéralisée avant d'être introduits dans le réacteur. Après que la solution a été bien mélangée par les anodes rotatives, la pâte est in-

roduite dans le réacteur et mélangée pendant 10 minutes. Le courant est alors appliquée pour contrôler la réaction pendant un temps déterminé. Durant l'expérimentation, le réacteur est refroidi avec de l'eau pour maintenir une T° constante dans le réacteur suite au dégagement de chaleur engendré par l'électrolyse.

3.2.3.1 Récupération de l'électrolyte

Après la délignification électrolytique, la pâte est filtrée et le filtrat est recueilli pour être utilisé à nouveau pour une autre électrolyse. La pâte est par la suite lavée avant de subir un traitement au DTPA pour séquestrer les métaux résiduels.

3.2.3.2 Traitement au DTPA

Le traitement au DTPA après l'électrolyse est nécessaire pour éliminer les ions métalliques (Fe, Ni) qui ont été générés durant le processus. La pâte délignifiée est traitée avec une solution de 0,25% de DTPA. L'ajustement de pH à 6.5 après la séquestration est effectué avec du métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Le traitement de séquestration s'effectue comme suit : la pâte délignifiée est diluée à 3% de consistance avec la solution de 0,25% de DTPA. La suspension fibreuse est introduite dans un sac de polyéthylène dans lequel l'air est supprimé par un courant d'azote. Le sac de polyéthylène est scellé et mis dans l'eau chaude (95°C) pendant une période de 4 heures. Une fois la réaction de chélation terminée, la pâte est lavée avec l'eau déminéralisée avant de déterminer les propriétés de la pâte.

3.2.4 Analyse statistique (design expérimental)

L'analyse statistique, qui a pour objet de développer un modèle empirique, permet de décrire l'influence de variables indépendantes sur des variables dépendantes. Ainsi, il est possible de déterminer s'il existe une relation statistique entre ces variables [39, 40]. Ce type d'analyse s'appelle analyse de régression et permet entre autres d'obtenir des estimations de valeur moyenne ou de prévisions de valeurs individuelles d'une variable à partir des valeurs d'une autre variable. Le modèle de régression linéaire multiple est celui utilisé.

L'analyse de l'influence des variables indépendantes sur les variables dépendantes est réalisée à l'aide d'un programme de régression. Le modèle de régression multiple utilisé est:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad [3.2]$$

Les paramètres $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ sont les coefficients de régression du modèle, Y_i est la variable dépendante et X_1, X_2, \dots, X_k sont les variables indépendantes. ε est appelé erreur résiduelle et dénote la fluctuation aléatoire non observable attribuable à un ensemble de facteurs ou de variables non pris en considération dans le modèle que nous ne savons pas identifier. Tout comme dans le cas de la régression linéaire simple, la méthode des moindres carrés s'avère un outil fiable pour obtenir les estimations des différents paramètres du modèle de régression multiple. Toutefois, le système d'équation devient rapidement lourd à résoudre. Pour cette raison, une étude de régression multiple ne peut s'effectuer dans la plupart des cas, sans avoir recours à un ordinateur. Le logiciel utilisé est 'statgraph' version 6.0.

Pour évaluer la qualité de l'ajustement linéaire de l'équation de régression entre la variable dépendante Y et l'ensemble des variables indépendantes, on a recours au coefficient d'explication, noté R^2 . Sa définition est analogue à celle utilisée en régression linéaire simple soit:

$$R^2 = \text{SCR}/\text{SCT} \quad [3.3]$$

D'où, SCR est la somme des carrés due à la régression et SCT est la somme des carrés totaux R^2 se situe toujours entre 0 et 1 inclusivement. Plus le coefficient est près de 1, plus la fluctuation des variables dépendantes autour de la moyenne est expliquée par les variables indépendantes. Il faut aussi que plus R tend vers 1, plus la corrélation entre les variables est élevée.

3.2.4.1 Méthodologie du modèle étudié

La démarche suivie se divise en 3 parties successives. Ces trois parties consistent en premier lieu en un criblage des facteurs. Une fois les relations mathématiques obtenues,

l'étude quantitative des facteurs et des réponses a été réalisée L'optimisation des facteurs fut la dernière partie.

3.2.4.2 Criblage des facteurs

Lorsqu'on aborde un problème qui dépend d'un certain nombre de facteurs expérimentaux, on ignore souvent l'influence que chacun d'eux peu avoir sur la réponse étudiée. Le criblage des facteurs consiste à faire un choix arbitraire à partir de facteurs subjectifs, reculant le nombre d'expériences qu'on imagine à partir des seules données dans l'analyse combinatoire. Cette recherche des seuls facteurs influents s'appelle criblage. Les différents paramètres, dont on étudie l'influence de manière expérimentale, sont des facteurs ou variables indépendantes.

Pour pouvoir comparer entre eux l'importance des paramètres, on préfère ne pas utiliser les variables naturelles (vitesse, température, concentration, etc.) dont les valeurs numériques dépendent des unités. Pour pallier à cette difficulté, on utilise des variables codées qui sont des nombres sans dimension, indépendants des unités et directement comparable entre eux. Avant toute étude, il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, donc les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va être étudié.

À l'aide de la littérature certains facteurs choisis pour la délignification furent vérifiés afin de mieux voir leur effet selon trois réponses principales: la blancheur; la viscosité et l'indice kappa de la pâte. Un « Screening » design à l'aide du logiciel 'statgraph' fut utilisé pour obtenir un plan expérimental de 11 expériences à partir de 3 facteurs à l'étude (variables indépendantes). Ces 3 facteurs sont:

- 1- la consistance de la pâte (Con)
- 2- la concentration du catalyseur (ferricyanure de potassium) (Cat)
- 3- le courant utilisé pour l'électrolyse (Cur)

Pour pouvoir obtenir une combinaison factorielle de ces 3 facteurs, des valeurs minimales et maximales moyennes ont été choisies dans chacun des cas. Ces valeurs sont codifiées et représentent respectivement les termes -1, 0 et +1. Le tableau 3.9 montre les valeurs utilisées pour le plan expérimental.

TABLEAU 3.9 Valeurs utilisées pour les facteurs du plan expérimental

Facteurs	Valeurs minimales (-1)	Valeurs moyennes (0)	Valeurs maximales (+1)
Consistance (%)	1	3	5
Catalyseur (mmol/L)	0.5	1.75	3
Courant (A)	0.1	0.8	1.5

3.2.5. Délignification par l'oxygène conventionnel

L'opération de délignification à l'oxygène conventionnel est effectuée dans un réacteur pressurisé de laboratoire de marque Quantum, MARK IV, HIGH INTENSITY, MIXER/REACTOR. Les conditions de réaction sont présentées dans le tableau 3.10.

TABLEAU 3.10 Conditions de délignification à l'oxygène

Paramètre	Condition
Consistance de pâte	5 %
Eau déminéralisée	1500 mL
Temps de réaction	75 minutes
Température	90 °C
Pression de l'oxygène	80 psig
Charge d'alcali	2,5 % (pâte sec)

La pâte est introduite dans le réacteur avec la quantité d'alcali nécessaire à la réaction, le volume total de la solution est de 1500 mL. Le réacteur est par la suite pressurisé avec l'oxygène à la température désirée.

Quand la réaction est terminée, la pâte est filtrée et lavée avec de l'eau déminéralisée pour la détermination des propriétés de la pâte. Le filtrat est conservé pour la caractérisation de l'effluent.

3.2.6 Caractérisation de la pâte

Siccité

La détermination de la masse sèche a été effectuée avec la norme standard A.2 de l'Association canadienne des pâtes et papiers. Un échantillon de 0.5 g de pâte sec est pesé précisément dans une bouteille tarée. Puis les bouteilles sont introduites dans le four pendant une heure à 105 °C. Après cette période, les bouteilles sont introduites dans un dessiccateur pour une période de 30 minutes.

La siccité de la pâte est calculée selon l'équation 3-4.

$$\text{Siccité de la pâte \%} = 100(W_1 - W_2)/(W_1' - W_2') \quad [3.4]$$

où W_1 est le poids de bouteille avec la pâte sec avant le chauffage, W_2 est le poids de la bouteille tarée avant le four; W_1' est le poids de bouteille avec la pâte sec après le four, W_2' le poids de la bouteille tarée après le four.

Viscosité

La méthode standard de G 24 P de l'Association canadienne des pâtes et papiers a été utilisée pour déterminer la viscosité de la pâte [23]. Cette méthode utilise une solution à cupriéthylènediamine (CED) pour dissoudre la cellulose.

Indice kappa

La méthode standard de G 18 de l'Association canadienne des pâtes et papiers est utilisée pour déterminer l'indice kappa de la pâte [24]. Le test permet de déterminer le contenu en lignine. L'indice kappa est défini comme étant le nombre de mL d'une solution de permanganate de potassium (0,1N) consommé par 1 g de pâte à 25 °C. Le résultat est ensuite corrigé à 50 % de la consommation de permanganate ajouté. L'indice kappa n'est pas utilisable pour la détermination de faible taux de lignine résiduelle dans la pâte.

Rendement

La pâte délignifiée est filtrée et lavée. Le rendement peut être par la suite calculé comme suit:

$$\text{Rendement, \%} = 100 (C_2 W_2 / C_1 W_1) \quad [3.5]$$

où C_1 et C_2 sont la consistance de pâte avant délignification et après délignification, W_2 et W_1 représentent le poids de la pâte humide avant délignification et après délignification.

3.2.7 Propriétés physiques et optiques des papiers

Préparation des feuilles de papier

Des échantillons de pâte sont prélevés avant et après la délignification pour fabriquer des feuilles de laboratoire. Pour chaque échantillon, 5 feuilles de 1,2g sont utilisées pour déterminer les propriétés physiques et optiques des papiers.

Blancheur ISO

L'appareil utilisé pour déterminer le niveau de blancheur des feuilles est le Technibrite micro TB-1C. La notion de luminosité (Brightness) est associée aux mesures de réflectance de la lumière par un échantillon d'épaisseur infini à 457 nm [25]. La luminosité est un phénomène physique tandis que la blancheur (whiteness) est un phénomène physiologique.

Le degré de blancheur (luminosité) est une mesure relative de surface. La norme standard E.1 a été utilisé.

Épaisseur

L'épaisseur apparente d'une feuille de papier est définie comme la distance entre deux plaques parallèles, situées de chaque côté de la feuille, sous une pression spécifique de 1 ± 0.025 kPa (Norme D.4, ACPP).

Grammage

Le grammage, est la moyenne des masses au mètre carré des éprouvettes issues de l'échantillon du lot considéré (Norme D.3, ACPP). Peser cinq feuilles de laboratoire, selon le siccité de feuille, le grammage peut être déterminé comme suit:

$$\text{Grammage, g/m}^2 = 10 \times W \times S^* \quad [3.6]$$

où W est le poids de 5 feuilles de laboratoire, S est la siccité de papier (%).

Volume massique

Le volume massique (Norme D.4, ACPP) est défini par la formule suivante:

$$\text{Volume massique} = \text{épaisseur} / \text{grammage} = \text{cm} / \text{g/cm}^2 = \text{cm}^3/\text{g} \quad [3.7]$$

Indice de déchirure

L'objet de l'essai est de mesurer la résistance à la déchirure d'un nombre déterminé (5 feuilles) d'éprouvettes superposées et préalablement entaillées, en exerçant dans des conditions déterminées un effort perpendiculaire au plan des éprouvettes (longueur de direction déchirée de 63 mm (Norme D.9, ACPP). L'indice de déchirure est un quotient du travail de déchirure déterminé dans les conditions de l'essai normalisé. Il est déterminé à partir de l'équation suivante:

$$\text{Indice de déchirure, mNm}^2/\text{g} = 100 \cdot D / m \quad [3.8]$$

où D est la résistance au déchirement de 16 plis de papier en mN, m est le grammage en g / m². L'appareil utilisé est le Elmendorf Tearing.

Résistance à l'éclatement

La résistance à l'éclatement représente la résistance limite d'une éprouvette de papier soumise jusqu'à rupture à une pression uniformément répartie, exercée perpendiculairement à sa surface dans les conditions de l'essai normalisé (Norme D.8, ACPP). Elle permet de calculer l'indice d'éclatement à l'aide de la formule suivante:

$$\text{indice d'éclatement, kPa.m}^2/\text{g} = P/m \quad [3.9]$$

où P est la pression d'éclatement moyen en kPa, m est le grammage de papier en g/m². L'appareil utilisé est le Mullen.

Longueur de Rupture

La longueur de rupture indique la longueur d'une bande de papier nécessaire pour causer sa rupture sous son propre poids (Norme D.6H, ACPP). Elle est calculée comme suit:

$$LR, \text{ km} = 1000 R / L \times m \quad [3.10]$$

où, LR est la longueur de rupture par traction en km, R est la charge de rupture en kg, L est la largeur de la bande en mm (15 mm), m est le grammage du papier en g/m². L'appareil utilisé est l'Instron 4201.

3.2.8. Caractérisation des effluents

3.2.8.1 Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La méthode standard CAN/CGSB-9.2, N° 2-94 est utilisée pour mesurer la DBO₅ [26]. La méthode permet de déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation biologique des matières organiques contenues dans l'effluent, elle permet de mesurer indirectement la teneur en matières organiques, mais elle ne mesure pas la teneur totale puisqu'une partie

seulement de ces matières est oxydée biochimiquement. Il permet d'obtenir la demande immédiate en O_2 sur une période d'oxydation de 5 jours à 20 °C.

3.2.8.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

La méthode standard CAN/CGSB-9.2, N° 3-94 est utilisée pour mesurer la DCO de l'effluent [27]. Cette méthode est définie comme étant le nombre de milligrammes d'oxygène consommé par un litre de l'échantillon dans les conditions de l'essai. L'appareil spectrophotomètre de HACH, DR/4000U avec longueur d'onde de 620 nm, est utilisé.

3.2.8.3 Détermination de la couleur

La couleur d'un effluent se mesure en comparant celui-ci à une solution standard de platine-cobalt. L'appareil spectrophotomètre de HACH, DR/4000U avec longueur d'onde de 455 nm, est utilisé [28].

3.2.8.4 Toxicité de l'effluent

La toxicité de l'échantillon est mesurée à l'aide de l'appareil Microtox. Pour déterminer la toxicité, des bactéries luminescentes sont mises en contact avec l'effluent. La courbe de d'étalonnage permet d'extrapoler le résultat EC50 (t/T) soit la concentration effective qui cause une perte de bioluminescence de 50 % au temps 't' et à la température 'T'. L'appareil utilisé est le MICROBICS, M500 TOXICITY ANALYZER.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 CONCEPTION DE LA CELLULE DE DÉLIGNIFICATION ÉLECTRO-CHIMIQUE

4.1.1. Matériel utilisé pour la conception de l'électrode

En théorie, la tension nécessaire à la décomposition de l'eau est la différence entre la tension d'une électrode à l'oxygène et celle d'une électrode à hydrogène, soit 1,23 V, quel que soit le pH. En pratique, il faut tenir compte des surtensions anodiques et cathodiques qui augmentent la tension à appliquer, donc une dépense d'énergie.

Ces surtensions dépendent peu de l'électrolyte choisi, mais surtout de la nature des électrodes. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une cathode en platine et une anode en nickel, mais un coût élevé de l'équipement et le risque de contamination de la suspension par les métaux lourds (électrode de nickel) (tableau 4.1), nous ont fait choisir le carbone comme la matière de la cathode et l'acier inoxydable pour l'anode.

TABLEAU 4.1 Ions métalliques dans les effluents après la délignification

Matière de l'anode	Produit chimique utilisé pour le placage	Ions métalliques dans l'effluent
Nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3	Ni
Acier inoxydable	Non	Fe

4.1.2. Conception de la cellule

Tenant compte des problèmes de diffusion d'un gaz dans les couches liquide-gaz et liquide-solide pour une suspension fibreuse, nous avons conçu des anodes rotatives pour réduire les problèmes de transfert de masse. Les anodes rotatives permettent d'augmenter l'efficacité de courant [29, 30] et permettent également une meilleure diffusion de l'oxygène dans le réacteur après sa génération. La figure 4.1 illustre les contacts anode-fibre. .

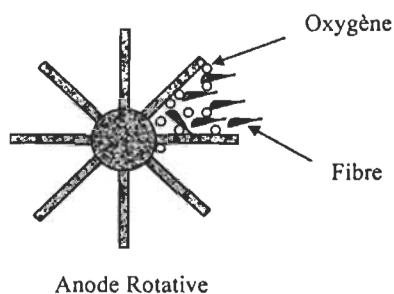


FIGURE 4.1 Schéma des contacts de l'anode rotative avec la pâte

Les résultats obtenus avec le système d'anode rotative sont significatifs (figure 4.2) pour un temps de réaction de 75 minutes avec un courant appliqué de 4 ampères et une concentration de catalyseur de 3 mmol/L dans une solution alcaline de 1 N NaOH. Le pourcentage de délignification accomplie est de 70%. Le système avec l'anode rotative semble être efficace du point de vue de la délignification.

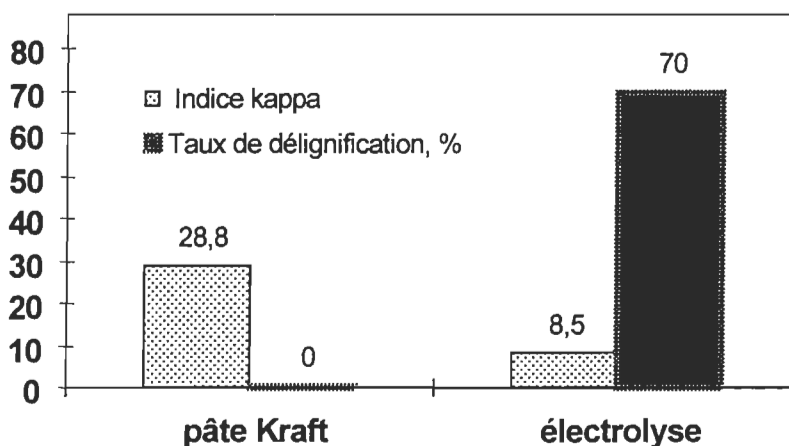


FIGURE 4.2 Efficacité de délignification du procédé électrolytique

4.2 ÉTUDE DES PARAMÈTRES ÉLECTROLYTIQUES

L'évaluation de la méthode de blanchiment électrochimique sur une pâte kraft de résineux a porté sur la consistance de la pâte, l'intensité de courant et la concentration du catalyseur. Une analyse statistique nous a servi pour optimiser ces paramètres et déterminer les conditions optimales du procédé.

4.2.1. Analyse statistique

La combinaison factorielle du plan expérimental est représentée au tableau 4.2 et la variable dépendante mesurée est la blancheur.

TABLEAU 4.2 Résultats pour le design expérimental à 11 expériences

Exp (#)	Con. (%)	Cur (A)	Cat. (mmol/L)	Blancheur (% ISO)
1	3	0.8	1.75	63.7
2	5	1.5	0.5	58.3
3	1	0.1	0.5	62.1
4	5	0.1	0.5	33.1
5	1	0.1	3	54.6
6	3	0.8	1.75	64.9
7	1	1.5	3	71.8
8	5	1.5	3	64.4
9	5	0.1	3	50.7
10	1	1.5	0.5	69.2
11	3	0.8	1.75	61.4

Le tableau 4.3 présente l'analyse statistique en terme de F-Ration ainsi que les coefficients de régression.

TABLEAU 4.3 Analyse des variables indépendantes qui influencent le blanchiment

Effet	F-Ratio	Coefficients de régression
Constante	-	59.47
A: Con	10.40	-6.40
B: Cat	1.42	-2.35
C: Cur	15.85	7.90
AB	3.25	3.58
AC	0.83	1.83
BC	0.01	-0.18

De l'analyse de régression multiple pour ces 11 expériences nous pouvons en tirer l'équation 4.1. Cette équation nous indique que la consistance de la pâte et le courant de l'électrolyse sont les variables indépendantes qui influencent le plus la blancheur (équation 4.2).

$$\text{Blancheur} = 59,47 - 6,40 \text{ Con} - 2,35 \text{ Cat} + 7,50 \text{ Cur} + 3,58 \text{ Con} * \text{Cat} + 1,83 \text{ Con} * \text{Cur} - 0,18 \text{ Cat} * \text{Cur} \quad [4.1]$$

Cependant, l'analyse des F-Ratio démontre que seules les variables consistance et intensité de courant ont un effet significatif sur la blancheur. Le critère de sélection pour qu'une variable soit retenue est que la valeur numérique du F-Ratio doit être supérieure à 4.

L'équation 4.2 présente le modèle retenu et valide pour un intervalle de confiance de 95%.

$$\text{Blancheur} = 59,47 - 6,40 \text{ Con} + 7,77 \text{ Cur} \quad [4.2]$$

$$\text{et } R^2 = 0,73$$

La consistance de la pâte et le courant appliqué lors de l'électrolyse sont les variables indépendantes qui expliquent 73% de la variation.

La figure 4.3 montre l'effet de combinaison de la consistance de la pâte et du courant sur la blancheur. On remarque que l'augmentation du courant diminue l'influence de la consistance. Pour notre système d'électrode rotative, il est donc possible d'effectuer une délignification électrochimique à une consistance de 5 %. Au cours des expériences subséquentes, nous avons donc utilisé une consistance de la pâte de 5 %. Si l'on se base sur les équations 4.1. et 4.2 en tenant compte de notre choix de consistance, l'équation de notre système devient :

$$\text{Blancheur} = 53.07 + 7.90 \text{ Cur} \quad [4.3]$$

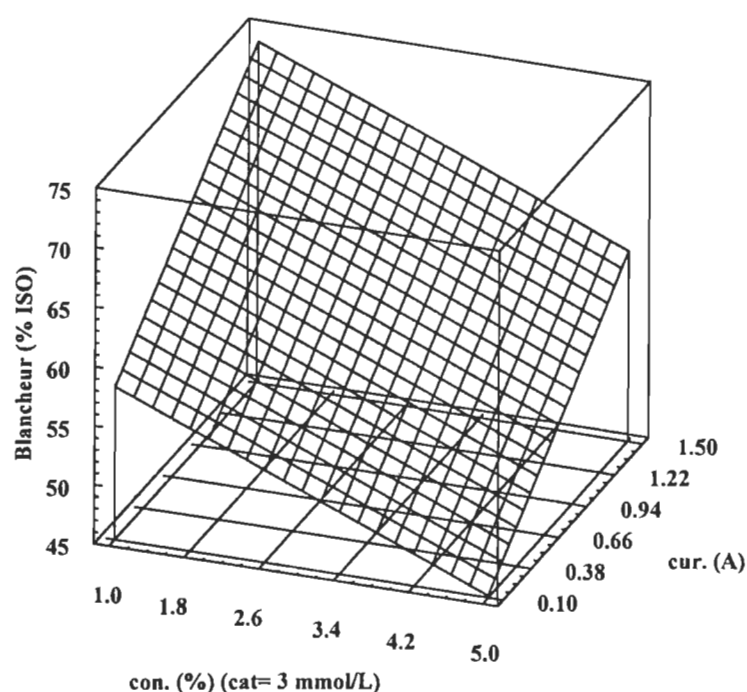


FIGURE 4.3 Effet de la consistance et du courant sur le blanchiment de la pâte

Le courant de l'électrolyse devient par conséquent la seule variable indépendante qui intervient le plus sur la blancheur. Toutefois, nous pouvons remarquer que la valeur du F-Ratio de l'interaction consistance et catalyseur est 3.25, ce qui est très près de notre critère de sélection qui est de 4. Si on utilise cette valeur, l'équation générée est la suivante:

$$\text{Blancheur} = 53.07 + 7.90 \text{ Cur} + 3.58 \text{ Cat} \quad [4.4]$$

$$R^2 = 0.82$$

La figure 4.4, nous montre, que l'augmentation de la concentration du catalyseur et de l'intensité de courant permet d'améliorer le niveau de blancheur de la pâte.

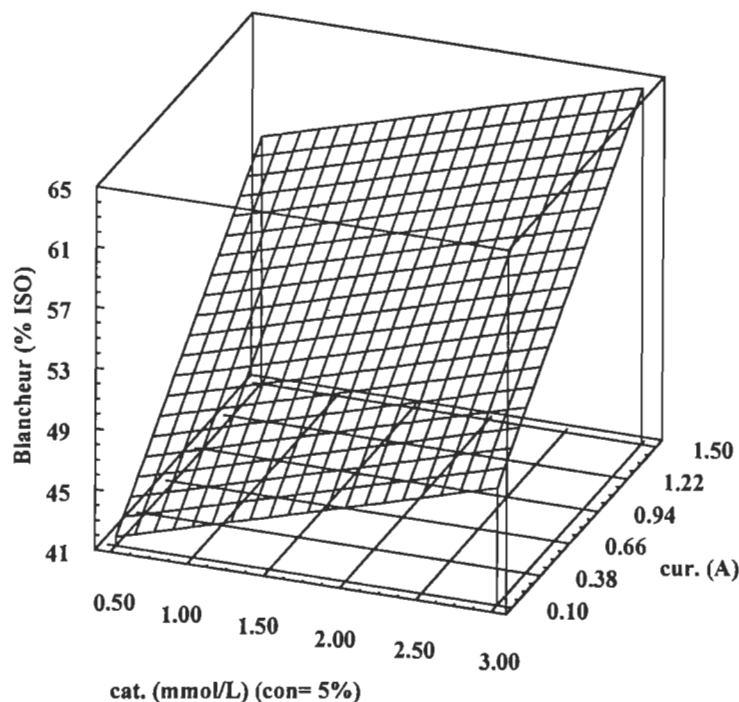


FIGURE 4.4 Influence du courant et du catalyseur sur la blancheur ISO

4.2.2. Optimisation des variables de l'électrolyse

4.2.2.1 Catalyseur

L'utilisation du catalyseur est nécessaire dans notre système d'électrolyse pour pouvoir dé-lignifier la pâte kraft dans des conditions ambiantes. Les résultats de l'ajout de ferricyanure dans notre système sont présentés dans les figures 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9. Les conditions utilisés lors de ces essais furent un courant de 5A; une solution de 1N NaOH et une consis-tance de 5% pour un temps de réaction de 4 heures.

La figure 4.5 présente les résultats de l'ajout du catalyseur sur la diminution de l'indice kappa. Sans l'utilisation du catalyseur, la diminution de l'indice kappa est seulement 3 points, par contre, l'incorporation de 0,5 mmol/L de ferricyanure provoque une baisse de 20

points de l'indice kappa, ce qui correspond à un taux de délignification de 77%. Un tel taux de délignification correspond à une séquence CE d'un blanchiment conventionnel d'une pâte chimique.

L'augmentation de la concentration de notre catalyseur n'engendre pas une forte baisse de la délignification, une augmentation de celui-ci à 4 mmol/L ne permet qu'une diminution supplémentaire de 3 points. La diminution du kappa est dépendante à l'utilisation du catalyseur.

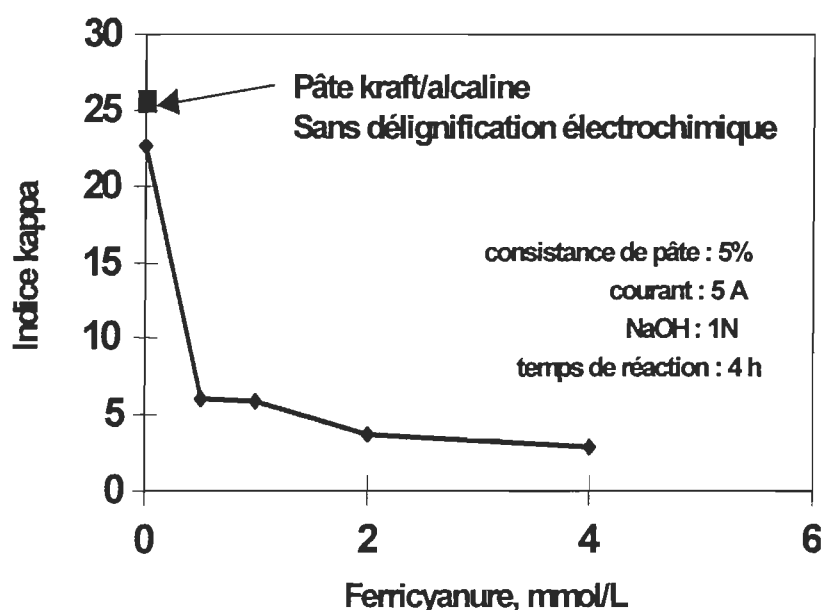


FIGURE 4.5 Effet du catalyseur sur l'indice kappa

L'une des variables la plus importante dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques est la viscosité de la pâte après son blanchiment. Une viscosité élevée permet de conserver les propriétés physiques de la pâte. La figure 4.6 présente les résultats obtenus concernant la concentration du catalyseur versus la viscosité. Une augmentation de la concentration du catalyseur provoque la diminution de viscosité, le ferricyanure n'est pas l'unique responsable de la baisse de la viscosité. On remarque que sans l'ajout de catalyseur, la viscosité de la pâte diminue de 39 à 29 centipoises. La présence d'alcali et possiblement de l'oxygène radicalaire provoque partiellement cette diminution du poids moléculaire.

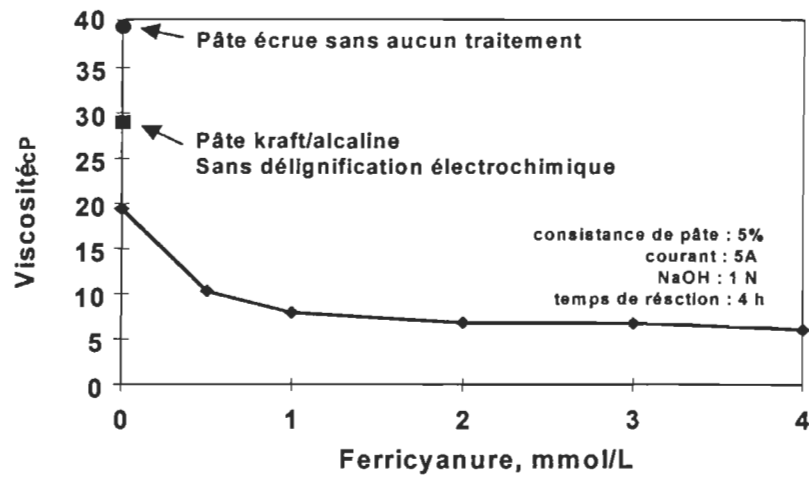


FIGURE 4.6 Effet du catalyseur sur la viscosité de la pâte

La figure 4.7 représente l'indice kappa en fonction de la viscosité de la pâte. Les résultats obtenus, nous montrent que la concentration maximale de catalyseur à ajouter dans notre système se situe à 0,5 mmol/L. Lorsque la concentration de catalyseur est supérieure à 0,5 mmol/L, la diminution de la viscosité s'accroît par rapport à l'indice kappa. Pour obtenir un maximum de diminution de la teneur en lignine avec un minimum de dégradation de la cellulose, la quantité de catalyseur ajoutée à notre système doit être inférieure à 0,5 mmol/L.

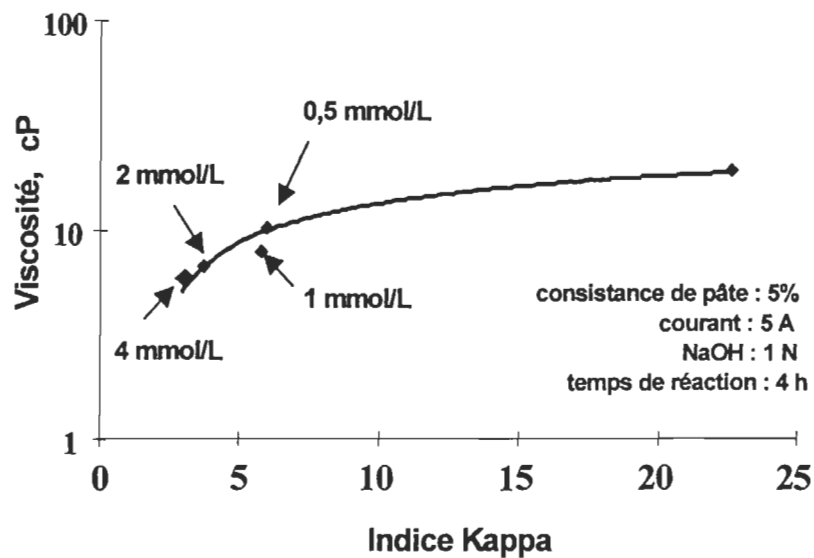


FIGURE 4.7 Relation entre l'indice kappa et la viscosité

L'effet de la concentration du catalyseur sur le niveau de blancheur, est présenté à la figure 4.8. Les résultats montrent que l'utilisation de catalyseur permet d'accroître le niveau de blancheur de la pâte. La modification que subit le niveau de blancheur est comparable à la variation que subit l'indice kappa en fonction de la concentration du catalyseur.

La figure 4.9 illustre la relation entre la blancheur ISO et l'indice kappa, on constate que lorsque l'indice kappa diminue, le niveau de blancheur de la pâte augmente ce qui est tout à fait normal dans un procédé de blanchiment par enlèvement de la lignine.

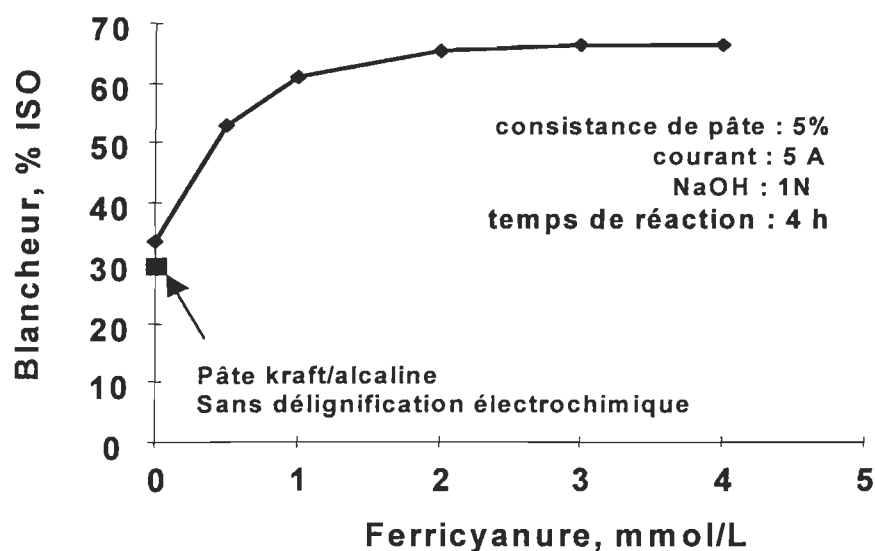


FIGURE 4.8 Effet du catalyseur sur la blancheur ISO

La cinétique de blanchiment de notre procédé est fonction de la concentration du catalyseur, en effet, nous remarquons que lorsque la concentration du catalyseur est inférieure à 0.5 mmol/L, la diminution de l'indice kappa est plus rapide que l'augmentation du niveau de blancheur ISO.

Dans la seconde partie, la diminution de l'indice kappa est faible tandis que le niveau de blancheur est plus élevé. Donc dans les conditions étudiées, l'augmentation de la concentration en catalyseur favorise la hausse de la blancheur. En conclusion, pour une étape de

délignification, il est donc préférable d'utiliser des concentrations en catalyseur inférieures à 0,5 mmol/L.

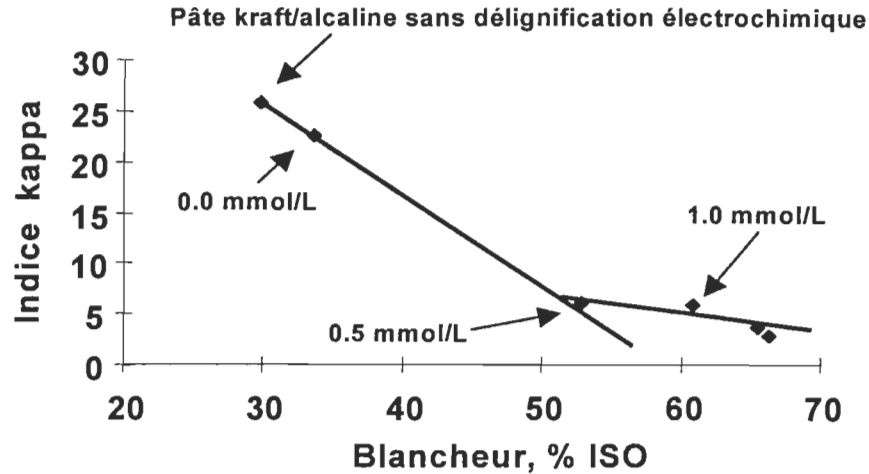


FIGURE 4.9 Relation entre la blancheur et l'indice kappa

4.2.2.2 Courant

Pour déterminer la meilleure intensité de courant à être utilisée, nous avons utilisé un plan expérimental comportant dix expériences tel qu'illustré dans le tableau 4.4.

Les intensités de courant utilisées s'échelonnaient de 0,1 à 5 ampères, les conditions opératoires étaient : une consistance de 5%, une concentration du catalyseur de 3 mmol/L, une concentration de 1N de NaOH et un temps de réaction de 4 heures.

L'influence de l'intensité de courant sur la variation de l'indice kappa est présentée à la figure 4.10. Les résultats obtenus avec notre système montrent que la diminution de l'indice est très faible sans l'apport de courant, une baisse de 4 points est enregistrée dans les conditions de l'essai, par contre, avec l'application d'une intensité de courant de 0,1 ampère, l'indice kappa diminue de 17 points, ce qui correspond à un taux de délignification de 65%. Ce taux de délignification est donc supérieur à une étape à l'oxygène qui est en général de 50%. Pour des intensités de courant comprises entre 1 et 5 ampères, la baisse sup-

plémentaire de l'indice kappa est faible soit environ 0,6 point par rapport au 17 points obtenus avec un courant de 0,1 ampère. Si le courant est supérieur à 0,1 ampère, il faut consommer beaucoup plus d'énergie pour obtenir une délignification supplémentaire qui est relativement très faible.

TABLEAU 4.4 Plan expérimental de 10 expériences

Intensité de courant (A)	Blancheur, (%ISO)	Viscosité (cP)	Indice kappa
Pâte kraft/alcaline	29,8	29,1	25,7
0	36,8	21,1	21,8
0,1	48,0	13,3	8,74
0,2	56,8	10,7	6
0,45	60,3	9,53	5,5
1	64,3	8,98	4,4
1,5	65,6	8,62	4,3
2	66,1	8,64	Nd
3	67,6	8,13	Nd
4	69,3	7,6	Nd
5	69,7	7,31	3,8

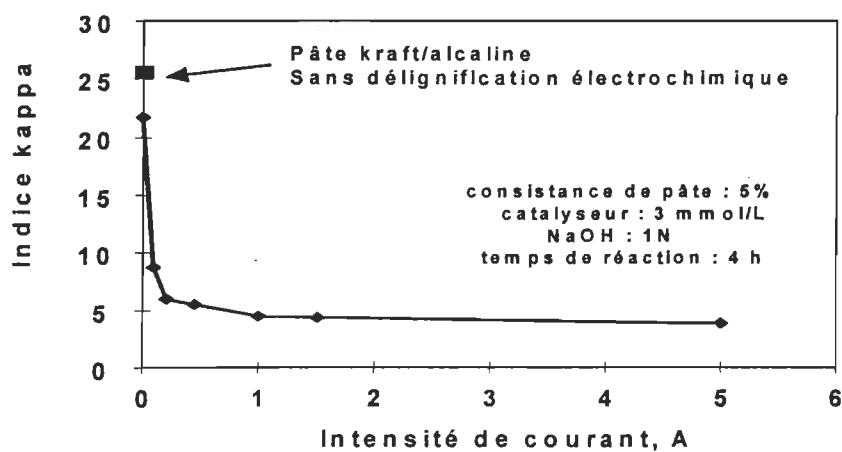


FIGURE 4.10 Effet du courant sur l'indice kappa

La figure 4.11 présente les résultats concernant l'intensité du courant sur la viscosité de la pâte. L'augmentation de courant provoque la diminution de viscosité, de 0 à 0,2 A la perte est graduelle, par contre, après quatre heures de réaction, lorsque le courant est supérieur à 0,2 A la perte maximum est atteinte, de 0,5 à 5 A la perte est similaire.

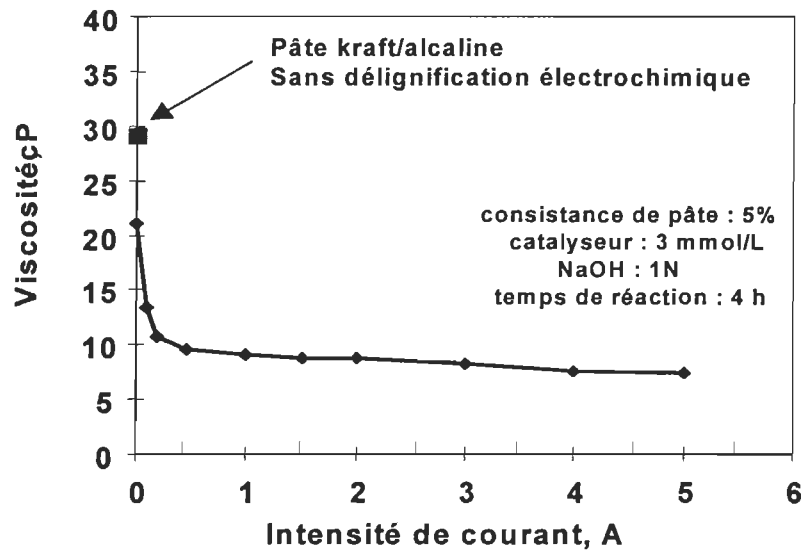


FIGURE 4.11 Effet de l'intensité du courant sur la viscosité de la pâte

La figure 4.12 montre la relation entre la viscosité et l'indice kappa en fonction de l'intensité de courant appliqué.

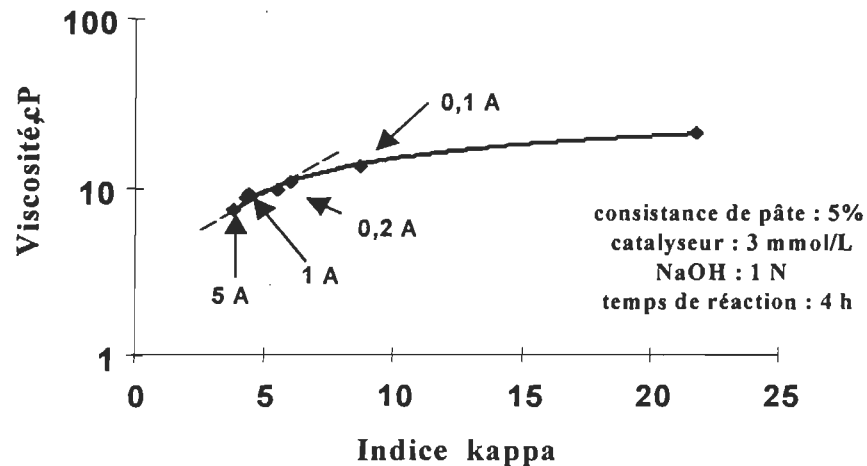


FIGURE 4.12 Indice kappa et viscosité en fonction de courant

Suite aux résultats présentés aux figures 4.10 et 4.11, nous avons donc remarqué qu'un courant supérieur à 0,2 A provoque une baisse rapide de la viscosité et de l'indice kappa. En posant sur graphique la viscosité et l'indice kappa, nous pouvons confirmer qu'il est préférable d'effectuer notre délignification électrochimique à un courant inférieur à 1 A si, nous souhaitons conserver les propriétés papetières de la pâte.

La figure 4.13 présente les résultats obtenus concernant l'influence du courant appliqué sur le niveau de blancheur de la pâte. La modification de la blancheur est similaire aux résultats obtenus avec l'indice kappa lorsque le courant est appliqué. Plus l'intensité de courant augmente, plus la blancheur ISO de la pâte s'accroît. Par contre, lorsque l'intensité est supérieure à 0,2 ampère, l'augmentation de blancheur a tendance à se stabiliser, un courant compris entre 3 et 5 ampère ne permet qu'un gain supplémentaire de 1 point ISO. Cet apport supplémentaire d'énergie n'est donc pas économiquement rentable pour notre procédé, un courant appliqué de 0,2 ampère est suffisant.

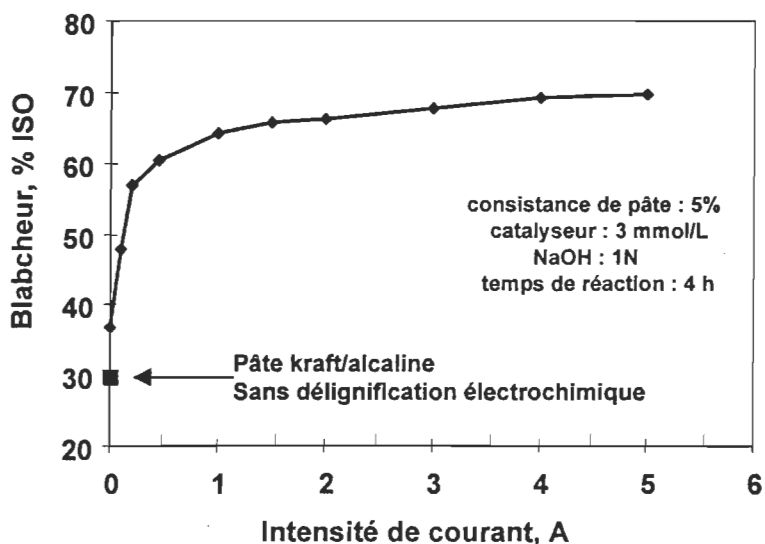


FIGURE 4.13 Effet du courant sur le niveau de blancheur de la pâte

La figure 4.14 illustre la relation qui existe entre le niveau de blancheur ISO et l'indice kappa. On peut constater qu'il existe deux cinétiques de réaction. Dans la première partie linéaire, on observe que la diminution de l'indice kappa est plus rapide, dans la seconde

partie, la baisse de l'indice kappa est faible tandis que le niveau de blancheur est plus élevé. Donc dans cette seconde partie, l'augmentation de courant a servi surtout à l'augmentation de la blancheur. Cette partie de notre expérimentation, nous permet donc de constater que le courant optimum pour un blanchiment électrochimique économiquement rentable devrait se situer entre 0,1 et 0,2 ampère.

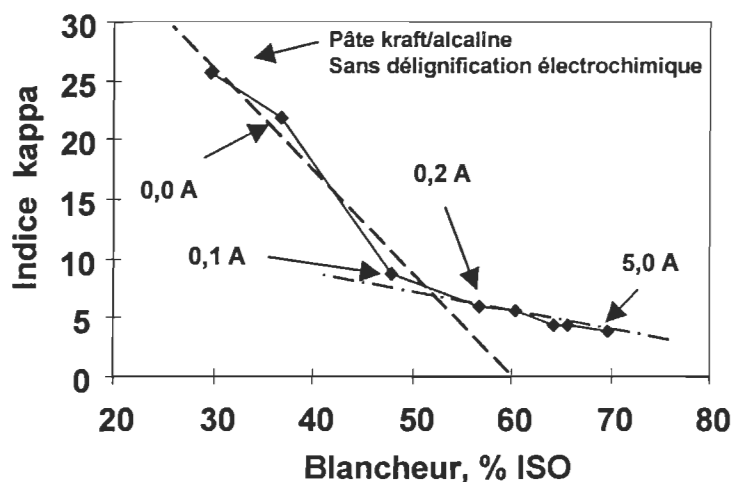


FIGURE 4.14 Blancheur et indice kappa en fonction du courant appliqué.

4.2.2.3 Temps d'électrolyse

Dans l'industrie papetière, le temps de réaction est un paramètre fort important dans un procédé de blanchiment. Le temps est un facteur de capacité de production, de consommation énergétique et de considérations économiques. Cette nouvelle série d'expérimentation, nous a permis de déterminer le temps de réaction afin de respecter les critères mentionnés précédemment. Le tableau 4.5 représente le plan expérimental utilisé pour atteindre notre objectif. Les temps de réaction étudiés étaient compris entre 0 et 20 heures dans les conditions d'électrolyse suivantes :

- 1) Une consistance de la pâte kraft/alcaline de 5%,
- 2) Une concentration en catalyseur de 3 mmol/L,
- 3) Une solution alcaline de 1 N NaOH.

Les résultats obtenus pour les différents temps sont illustrés aux figures 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 et 4.19.

TABLEAU 4.5 Plan expérimental de l'effet du temps d'électrolyse

Temps heure	Blancheur % ISO	Viscosité cP	Indice Kappa
0	30,1	29,7	23,6
0,5	38,8	20,6	15,3
1	50,1	13,9	8,4
2,5	62,7	9,25	5,5
3	65,4	8,39	4,3
4	67,1	8,03	3,9
8	72,5	6,27	Nd
15	78,3	4,72	Nd
20	78,6	4,13	2,6

La réduction de l'indice kappa en fonction du temps de réaction est montrée à la figure 4.15. Les résultats nous indiquent que l'indice kappa subit une forte baisse dans les trois premières heures de la réaction d'électrolyse. Un temps de réaction d'une heure permet environ 64,4% de délignification de la pâte, l'indice kappa passant de 23,6 à 8,4. Pour la période de 3 à 20 heures, seulement 7 % de délignification supplémentaire sont observé. La majeure partie de lignine est donc solubilisée dans les trois premières heures de l'électrolyse.

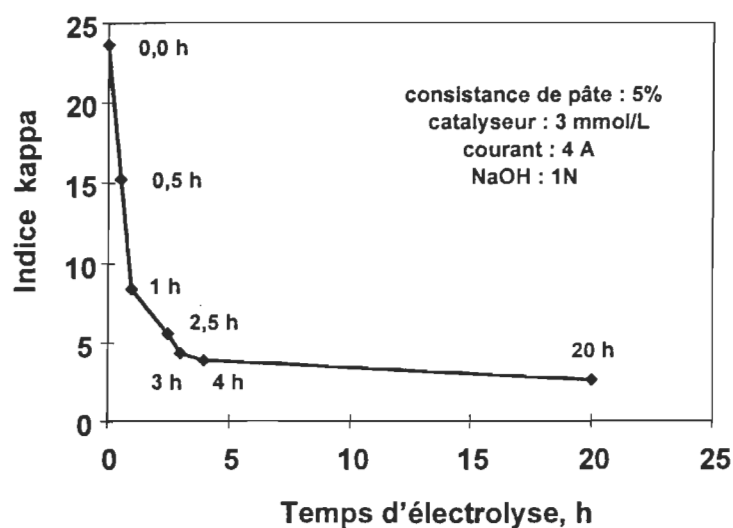


FIGURE 4.15 Effet du temps d'électrolyse sur l'indice kappa

Ces résultats nous prouvent qu'il est possible de délignifier efficacement dans un système électrochimique « in situ » une pâte chimique en présence d'oxygène. L'efficacité du système est maximale lorsque le kappa initial est supérieur à 5. Pour un indice kappa inférieur, le système consomme trop d'énergie pour l'efficacité qu'il permet. Le système utilisé est donc plus efficace en délignification qu'en blanchiment.

La figure 4.16 présente la variation de la viscosité de la pâte en fonction du temps d'électrolyse. L'augmentation de temps de réaction provoque une diminution de la viscosité. Dans la première partie de la réaction, la viscosité diminue rapidement de 29,7 à 13,9 cP, ce qui correspond à la diminution observée avec l'indice kappa (figure 4,15). Entre 3 et 20 heures la diminution supplémentaire de la viscosité est d'environ 2,5 centipoises.

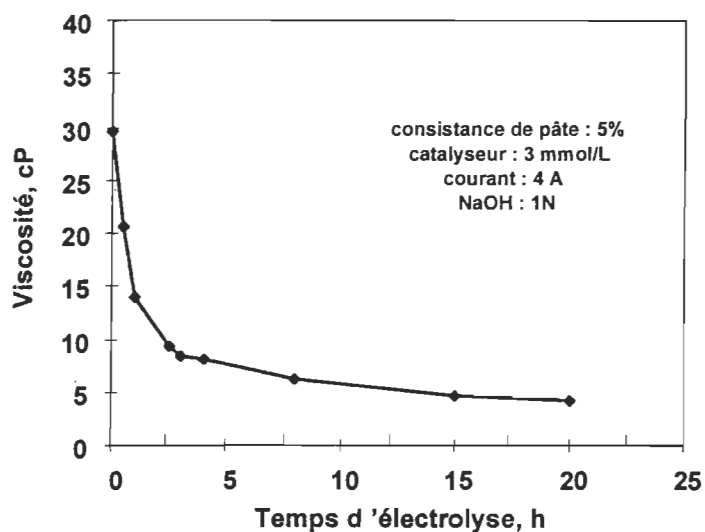


FIGURE 4.16 Viscosité en fonction du temps d'électrolyse

La figure 4.17 montre la relation entre la viscosité et l'indice kappa en fonction des temps d'électrolyse. On observe que pour un temps d'électrolyse inférieur à 1 heure, la délignification est rapide comparativement à son influence sur la viscosité. Un temps de réaction supérieur à 2,5 heures amène une trop grande baisse de viscosité. Ces résultats, nous confirment que pour obtenir une délignification maximale avec une perte de viscosité minimale, un temps de réaction approximatif de 2,5 heures satisfait à l'un des objectifs visés par le projet.

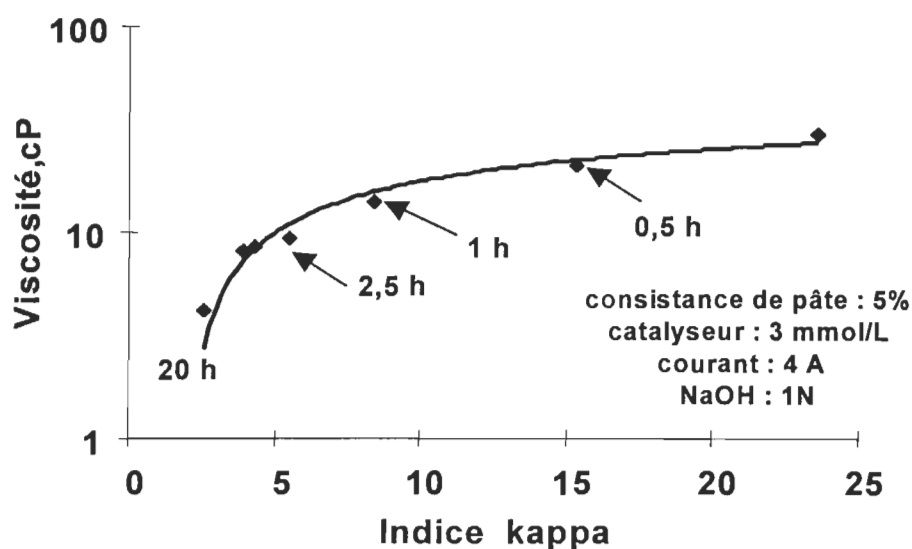


FIGURE 4.17 Indice kappa et viscosité en fonction du temps d'électrolyse

La figure 4.18 représente le niveau de blancheur ISO en relation avec le temps d'électrolyse de la pâte. On peut constater que le niveau de blancheur s'accroît avec le temps d'électrolyse. Dans les trois premières heures de réaction, la blancheur passe de 30 à 63% ISO, après cette période, la progression de la blancheur diminue et se stabilise vers 79% ISO après 20 heures.

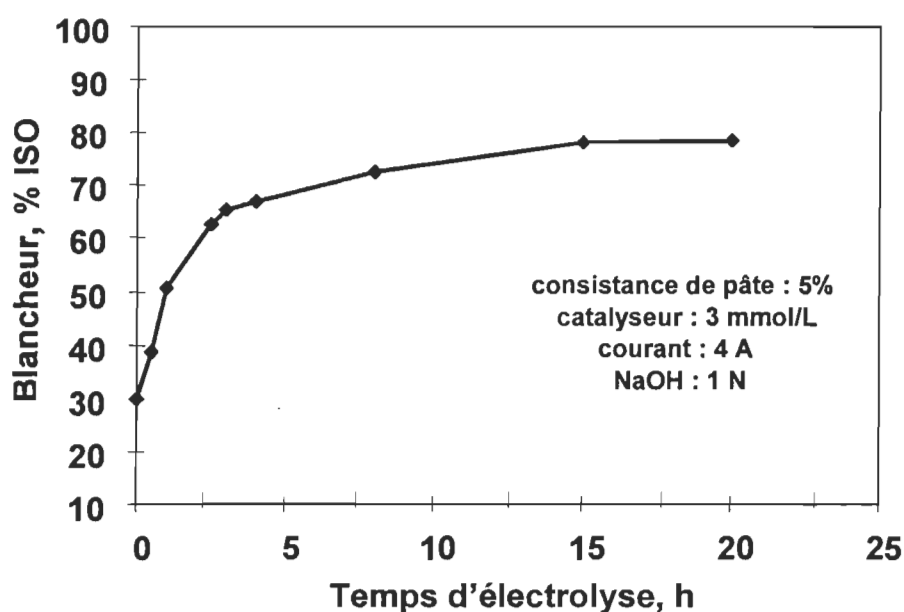


FIGURE 4.18 Effet du temps d'électrolyse sur la blancheur de la pâte

La figure 4.19 représente l'indice kappa en fonction du niveau de blancheur ISO, on peut constater que l'électrolyse peut se subdiviser en deux parties, qu'il existe deux relations linéaires. La diminution de l'indice kappa est plus rapide dans la première partie de la réaction, ce qui correspond véritablement à la délignification. Dans la seconde relation linéaire, la diminution de l'indice kappa est beaucoup plus faible, cette partie de la réaction est attribuable au blanchiment. Dans les conditions étudiées, un temps d'environ une heure est donc nécessaire afin que s'amorce la réaction de blanchiment.

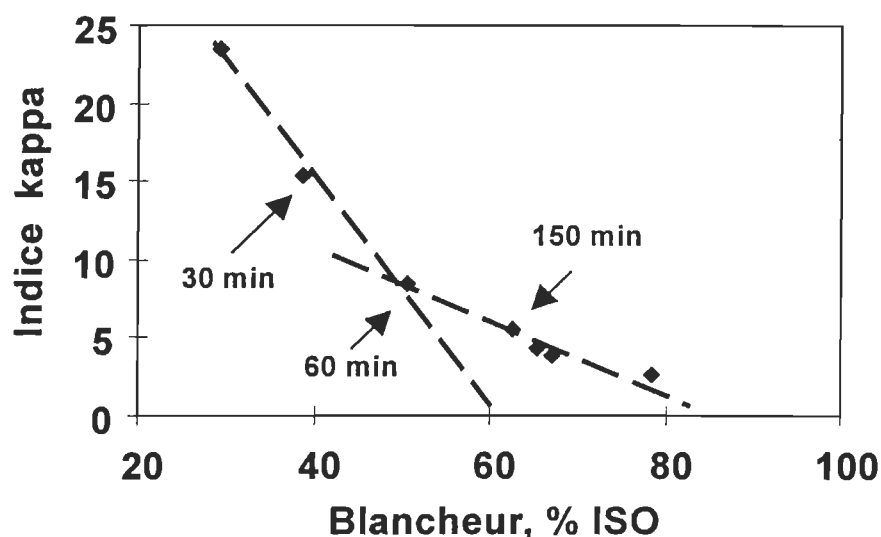


FIGURE 4.19 Relation entre le niveau de blancheur et l'indice kappa

4.2.2.4 Charge d'alcali (NaOH)

Dans une délignification d'une pâte chimique, la charge d'alcali joue un rôle important surtout lorsqu'il s'agit d'une délignification en présence d'oxygène. La lignine fragmentée (acide carboxylique, phénol, énor) par l'action de l'oxygène est solubilisée dans la solution alcaline. Dans notre méthode d'électrolyse, la solution alcaline joue donc un double rôle; elle sert en premier lieu de solution d'électrolyte pour la génération de l'oxygène mais également à solubiliser la lignine dégradée.

Les résultats obtenus concernant la variation de la charge d'alcali sont présentés aux figures 4.20, 4.21, 4.22 et 4.23. Les concentrations d'alcali étudiées étaient comprises entre 0,5 et 1,5 N, pour cette série d'expérimentation, nous avons maintenu, la consistance de la pâte kraft/alcaline à 5%, la concentration du catalyseur à 3 mmol/L de catalyseur, un temps de d'électrolyse de 4 heures et un courant appliqué de 4 ampères.

Les résultats montre que l'augmentation de charge d'alcali permet de diminuer l'indice kappa (figure 4.20), d'augmenter par conséquent le niveau de blancheur, mais par contre, il provoque la diminution de la viscosité (figure 4.21) de la pâte. Une concentration de 0,5 N de NaOH permet de diminuer l'indice kappa à 6, ce qui correspond à une délignification de 73%.

Dans un blanchiment à l'oxygène, la délignification critique pour la conservation des propriétés physiques des pâtes est 50%, pour notre système, la charge d'alcali ne peut donc excéder 0,5 N de NaOH sans compromettre les propriétés de la pâte.

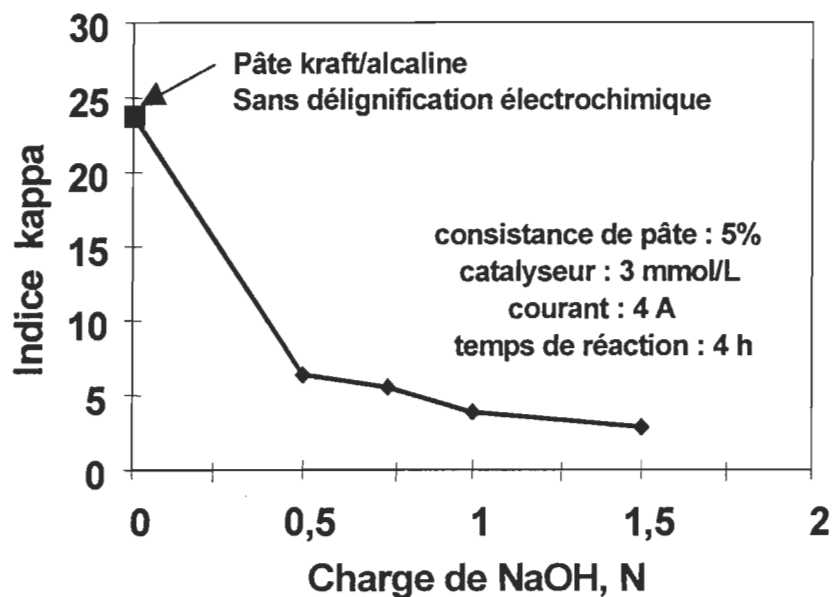


FIGURE 4.20 Effet du taux d'alcali sur l'indice kappa de la pâte

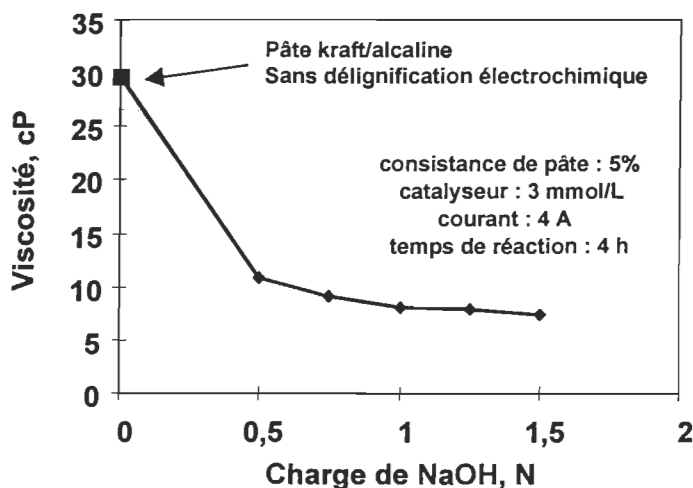


FIGURE 4.21 Effet du taux d'alcali sur la viscosité de la pâte

La figure 4.22 illustre la relation entre l'indice kappa et la viscosité. Cette représentation graphique montre bien l'influence linéaire de la concentration d'alcali sur les deux paramètres. Comparativement aux autres facteurs (catalyseur, courant, temps) étudiés précédemment, l'alcali est le paramètre le moins sélectif vis à vis la dégradation de notre matière lignocellulosique. Dans un système de blanchiment électrochimique par génération d'oxygène, il faudra tenir compte de la charge initiale d'alcali pour ne pas réduire trop fortement les propriétés de la pâte. Comme dans un blanchiment conventionnel à l'oxygène, il faut donc appliquer des charges d'alcali en tenant compte de la relation entre l'indice kappa et la charge d'alcali.

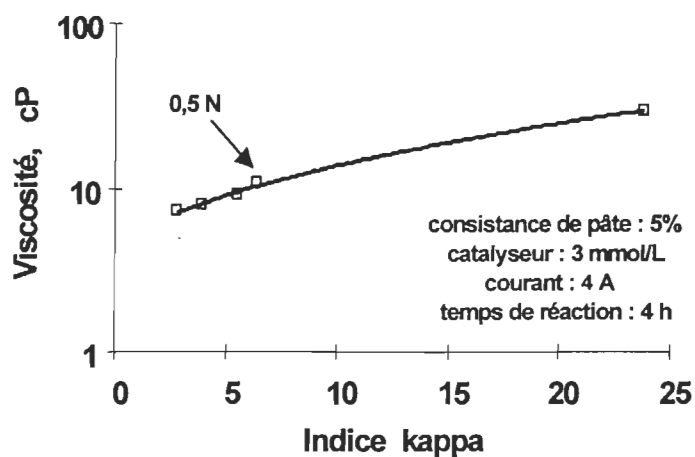


FIGURE 4.22 Viscosité en fonction l'indice kappa

La figure 4.23 représente l'influence de l'alcali sur le niveau de blancheur de la pâte, on constate comme dans les blanchiments à l'oxygène et au peroxyde, l'augmentation de la charge d'alcali accroît le niveau de blancheur ISO.

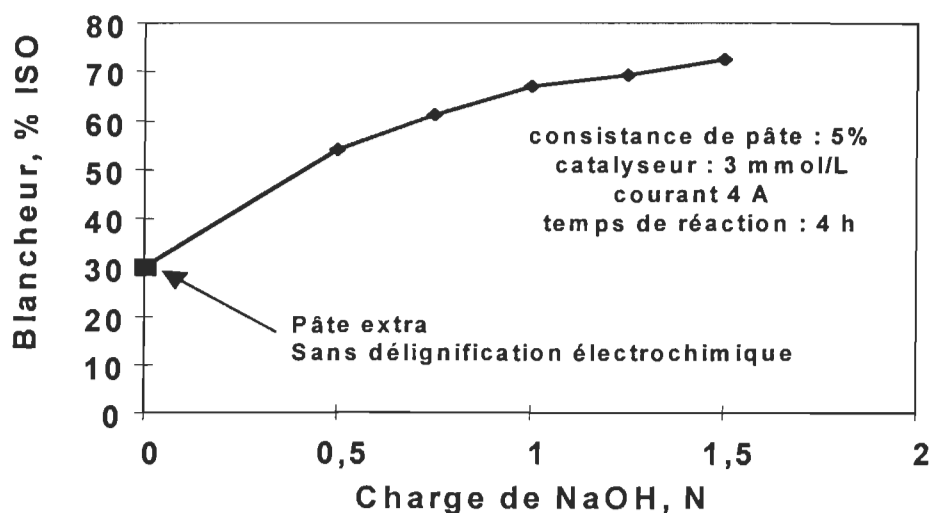


FIGURE 4.23 Effet du taux d'alcali sur la blancheur de la pâte

4.2.2.5 Conditions de délignification

Le tableau 4.6 montre une synthèse des résultats obtenus pour une délignification maximum avec une dégradation minimum de la pâte.

TABLEAU 4.6 Résultats de délignification

Paramètres étudiés	Conditions	Variation étudiée	Meilleure délignification obtenue
Catalyseur	Courant: 5 A temps: 4 h NaOH: 1 N	0,5 - 4 mmol/L	0,5 mmol/L
Courant	Catalyseur: 3 mmol/L temps: 4 h NaOH: 1 N	0,1 - 5 A	Inférieur à 0,2 A
Temps	Catalyseur: 3 mmol/L courant: 4 A NaOH: 1 N	0,5 - 20 h	Inférieur à 1 h
NaOH	Catalyseur: 3 mmol/L courant: 4 A temps: 4 h	0,5 - 1,5 N	0,5 N

En comparant l'indice kappa et la viscosité de la pâte avec chacune des autres variables étudiées, on peut constater (figure 4.24) qu'il existe une intersection commune pour l'ensemble des variables étudiées et que celle-ci se situe approximativement à un indice kappa de 5. Contrairement à un blanchiment conventionnel à l'oxygène ou la limite à ne pas dépasser pour conserver les propriétés papetières est évaluée à 50% du kappa initial, la délignification électrochimique nous permet d'atteindre une délignification de 70% sans trop endommager les propriétés papetières tel que nous le constaterons dans une des sections subséquentes.

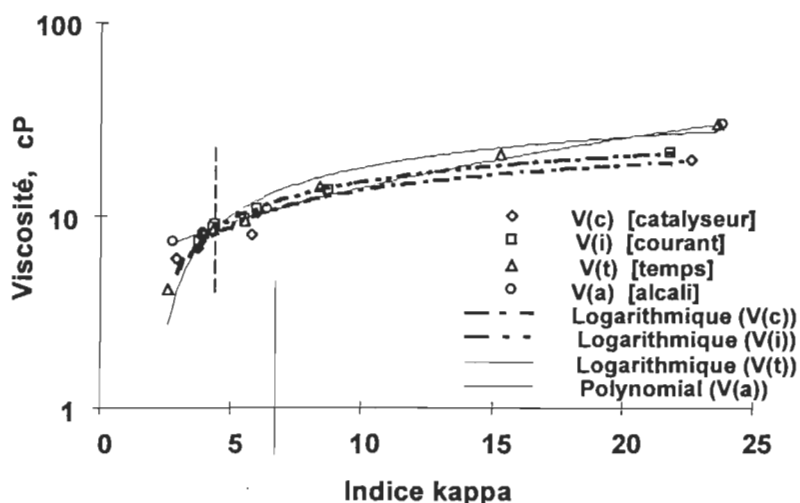


FIGURE 4.24 Indice kappa et viscosité en fonction des autres variables

Pour délignifier électrochimiquement une pâte kraft de résineux avec un indice kappa supérieur à 5, les meilleures conditions obtenues avec notre système à anodes rotatives sont présentées dans le tableau 4.7.

TABLEAU 4.7 Meilleures conditions avec le système à anodes rotatives

PARAMÈTRES	CONDITIONS
Courant	4 ampères
Catalyseur	3 mmol/L
Électrolyte	NaOH 1N
Temps de réaction	Inférieur à 1 heure

Selon le taux de délignification envisagé, le temps de l'électrolyse peut être contrôlé. Le tableau 4.8 montre quelques exemples de variation du temps d'électrolyse.

TABLEAU 4.8 Résultats de délignification selon le temps d'électrolyse.

Temps réaction	Indice kappa	Viscosité cP	Délignification %	Diminution de viscosité, %	Rendement %
0	28.8	38.3	-	-	-
30 min	14.0	17.9	51	53	95
60 min	8.8	14.5	69	62	95

Dans les conditions étudiées, un rendement de 95% est obtenu, cette valeur est équivalente à un blanchiment conventionnel à l'oxygène à moyenne consistance [31].

4.2.3. Traitement de séquestration

Après une étape de délignification électrochimique, de très forte teneur en fer ont été obtenue dans la pâte délignifiée, le niveau est passé de 33 ppm pour la pâte kraft à 222 ppm pour la pâte délignifiée. Les deux sources qui sont la cause de cette hausse de concentration en fer sont soit le catalyseur à base de ferricyanure ou l'anode utilisée en acier inoxydable. Le tableau 4.9 présente la relation entre le contenu en fer et le niveau de blancheur de la pâte délignifiée.

TABLEAU 4.9 Résultats de séquestration avec le DTPA

Échantillon	Fe, ppm		Blancheur, % ISO	
	Sans traitement	Traitement avec DTPA	Sans traitement	Traitement avec DTPA
Pâte écrue	33,23	16,81	32,5	32,5
Pâte délignifiée	221,9	17,65	57,6	70,0

Pour accroître le niveau de blancheur, un traitement de séquestration de ces ions doit être effectué, dans notre étude nous avons utilisé le sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminetétracétique (DTPA). La séquestration des ions permet d'augmenter le niveau de blancheur ISO de 12 points, ce qui nous indique que dans notre système, il devient impératif de séquestrer les ions métalliques après la délignification.

4.2.4. Efficacité de délignification par voie électrochimique comparativement à l'oxygène conventionnel

Pour évaluer l'efficacité de notre système électrolytique, nous avons effectué une comparaison avec un blanchiment conventionnel à l'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.10 et à la figure 4.25.

TABLEAU 4.10 Électrochimie versus oxygène conventionnel

Méthode	Conditions de réaction						Propriétés de la pâte			
	T (°C)	t (min)	P (psig)	I (A)	Catalyseur mmol/L	pâte (%)	Indice kappa	Viscosité (cP)	Blancheur (% ISO)	Efficacité de délignification
Oxygène	90	75	80	Non	Non	10	17	23,5	32	41%
Électrolyse	25	75	at.	4	3	5	8,5	13,8	50,3	70%

Les résultats nous montrent que le taux de délignification par voie électrochimique est supérieur au blanchiment conventionnel à l'oxygène. Après 75 minutes de temps de réaction, le taux de délignification par le procédé électrochimique est approximativement de 70% comparativement à 42% par le procédé à l'oxygène.

Les conditions d'opération de l'oxygène demande un réacteur sous pression et une température élevée tandis que notre système nécessite des conditions de température et pression ambiante.

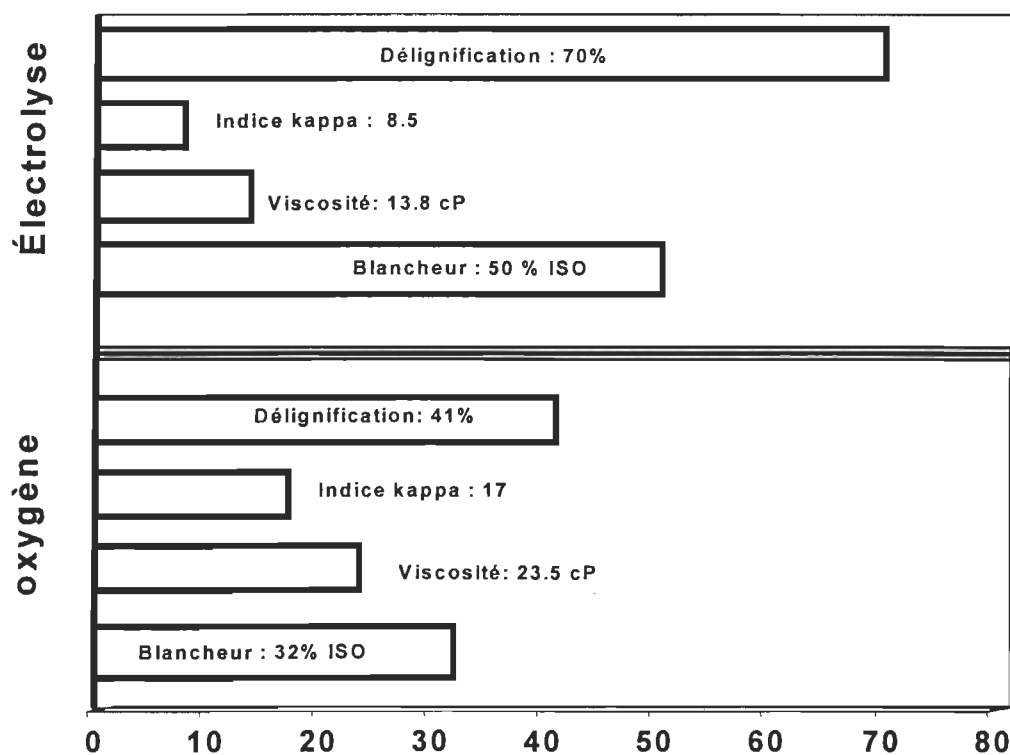


FIGURE 4.25 Électrochimie versus oxygène conventionnel

L'efficacité supplémentaire de notre système est causée par la présence d'un catalyseur et par la conception de l'anode rotative. Le catalyseur diminue l'énergie libre de réaction entre la lignine et l'oxygène ce qui permet d'effectuer la déblignification aux conditions ambiantes. La conception de l'anode permet de réduire la distance entre l'oxygène généré et les fibres, de disperser adéquatement les fines bulles d'oxygène et de diffuser le gaz dans les couches liquide-gaz et liquide-solide ce qui permet d'augmenter l'efficacité de l'oxydation. Dans notre système, la consistance utilisée est de 5% comparativement à 10% pour le système de blanchiment à l'oxygène utilisé.

4.2.5. Propriétés mécaniques de la pâte déblignifiée

Les résultats obtenus jusqu'à présent concernaient l'aspect chimique de la déblignification, afin d'évaluer la possibilité d'utiliser cette pâte déblignifiée dans le domaine papetier, nous avons déterminé certaines propriétés physiques.

La figure 4.26 représente le volume massique en fonction du temps de délignification. Les résultats, nous montrent qu'il y a une diminution du volume massique ce qui signifie que le degré de fibrillation augmente, qu'il y a amélioration de la flexibilité et de la souplesse de nos fibres. Par conséquent, ces résultats nous indiquent que notre anode rotative effectue un léger raffinage de notre pâte.

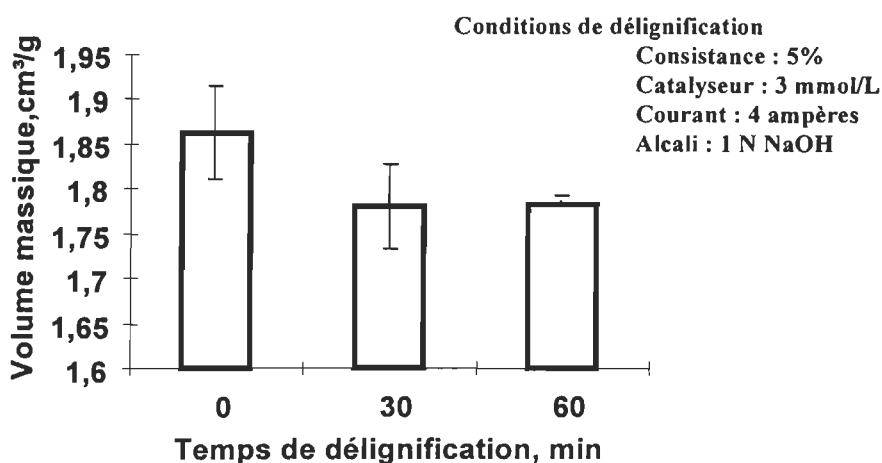


FIGURE 4.26 Influence du temps de délignification sur le volume massique

La figure 4.27 montre la variation de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement en fonction du temps d'électrolyse. Les résultats obtenus sont similaires à la pâte non délignifiée même après 60 minutes d'électrolyse.

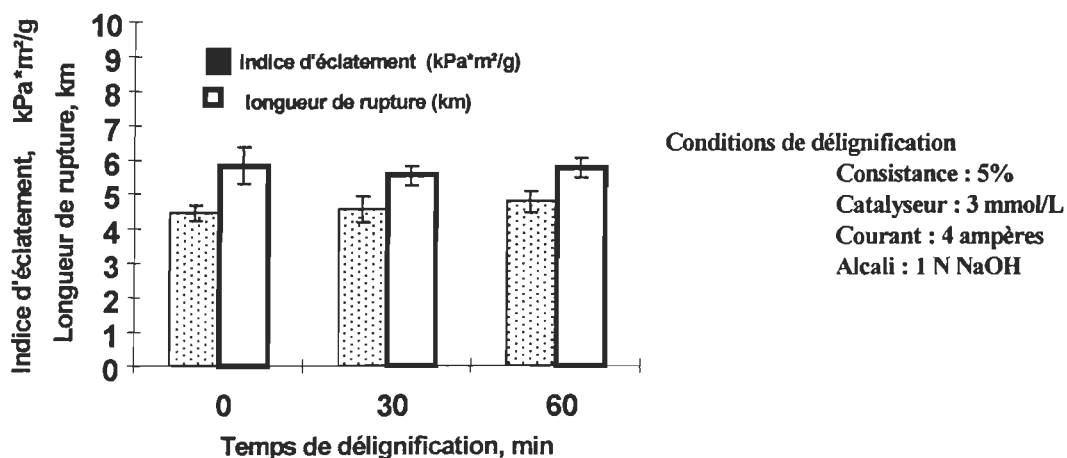


FIGURE 4.27 Influence du temps sur l'indice d'éclatement et longueur de rupture

La figure 4.28 montre l'influence du temps de réaction sur l'indice de déchirure. Après trente minutes de réaction l'indice de déchirure s'accroît à peine au-delà de l'erreur expérimentale, l'augmentation est causée en premier lieu par l'effet de raffinage de notre anode rotative et par le traitement chimique de la fibre, la hausse de la surface spécifique augmente par conséquent les possibilités des liens hydrogène.

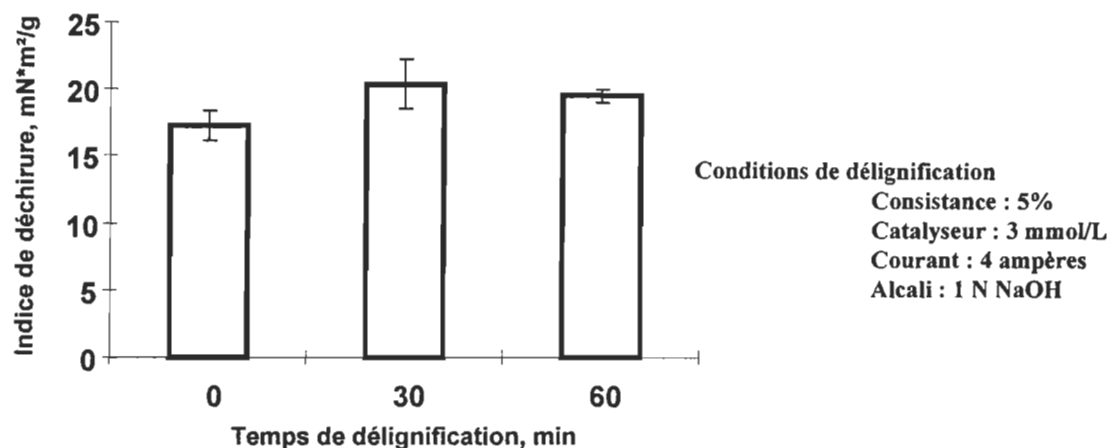


FIGURE 4.28 Influence du temps de délignification sur l'indice de déchirure

Les résultats obtenus montrent donc que les propriétés papetières de la pâte délignifiée sont similaires à la pâte écrue malgré une baisse de viscosité de la pâte. La conservation ou l'amélioration des propriétés mécaniques du papier est sans doute occasionnée en majeure partie par l'anode rotative qui agit comme une légère opération de raffinage.

4.2.6. Effluent

4.2.6.1 Récupération de l'électrolyte

Dans l'ère des fermetures des circuits d'eau dans l'industrie des pâtes et papiers, tout nouveau procédé se doit de recirculer son eau pour contrer son niveau de pollution. Dans notre système, la récupération des solutions d'électrolyte est d'une importance capitale du point de vue environnemental et par conséquent économique. Pour évaluer la capacité de récupération de l'électrolyte, nous avons effectué une série de quatre expériences comportant des

temps d'électrolyse de 4 heures chacune pour un temps total d'électrolyse avec le même électrolyte de seize heures.

Les résultats sont présentés à la figure 4.29. On constate que la réutilisation de l'électrolyte diminue le taux de délignification (indice kappa : 1,7 points) après 16 heures, cette diminution d'efficacité est attribuable en premier lieu à la consommation d'alcali dans le système et à l'augmentation de la concentration en lignine soluble dans l'électrolyte. Les concentrations en électrolytes utilisées étant très faibles, la présence de lignine soluble dans le système diminue l'efficacité du courant appliqué, c'est à dire la mobilité des ions. En pratique, une diminution de l'intensité du courant est observée après la réutilisation de la solution d'électrolyte à la même tension.

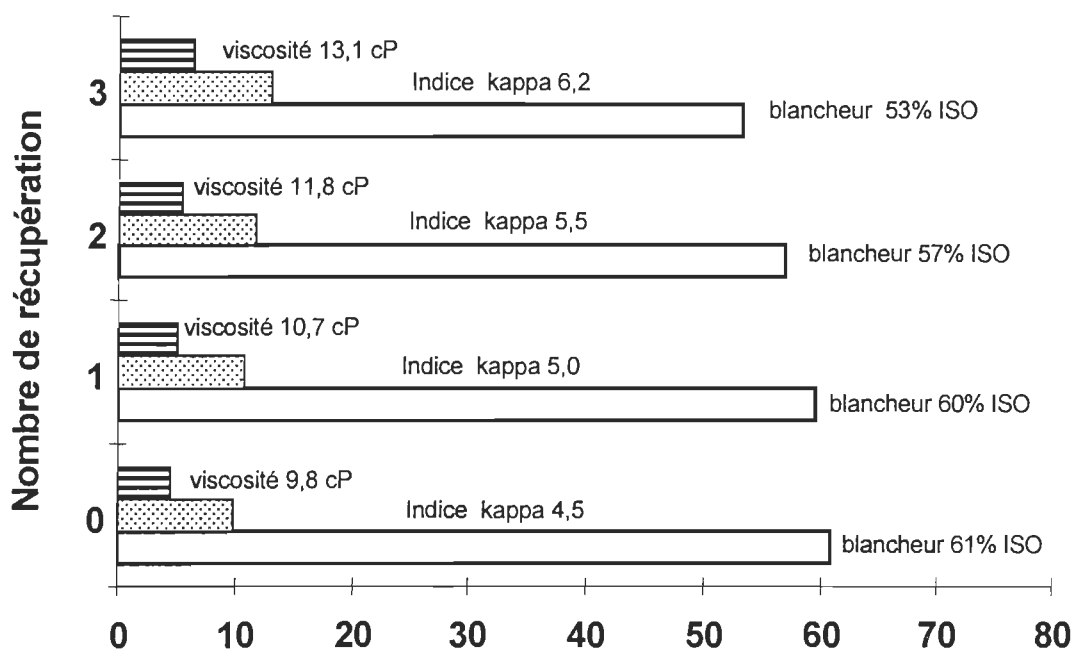


FIGURE 4.29 Effet de la récupération de l'électrolyte sur les propriétés de la pâte

4.2.6.2 Caractérisation de l'effluent

Pour la mise en œuvre d'une nouvelle technologie, la caractérisation des effluents est très importante si l'on souhaite une implantation industrielle de celle-ci. Les propriétés envi-

ronnementales ont été mesurées sur le système électrochimique et sur le procédé de blanchiment à l'oxygène. La caractérisation de notre effluent a été effectuée en terme de demande biochimique en oxygène (DBO_5), de demande chimique en oxygène (DCO), de coloration des effluents et de la toxicité avec l'appareil microtox. Les résultats de ces analyses environnementales sont présentés à la figure 4.30.

La détermination des paramètres environnementaux, nous montrent que les effluents engendrés par la méthode électrochimique sont plus toxiques à ceux obtenus par un blanchiment à l'oxygène conventionnel. Cette supériorité est due à la concentration des agents chimiques que l'on retrouve dans l'électrolyte.

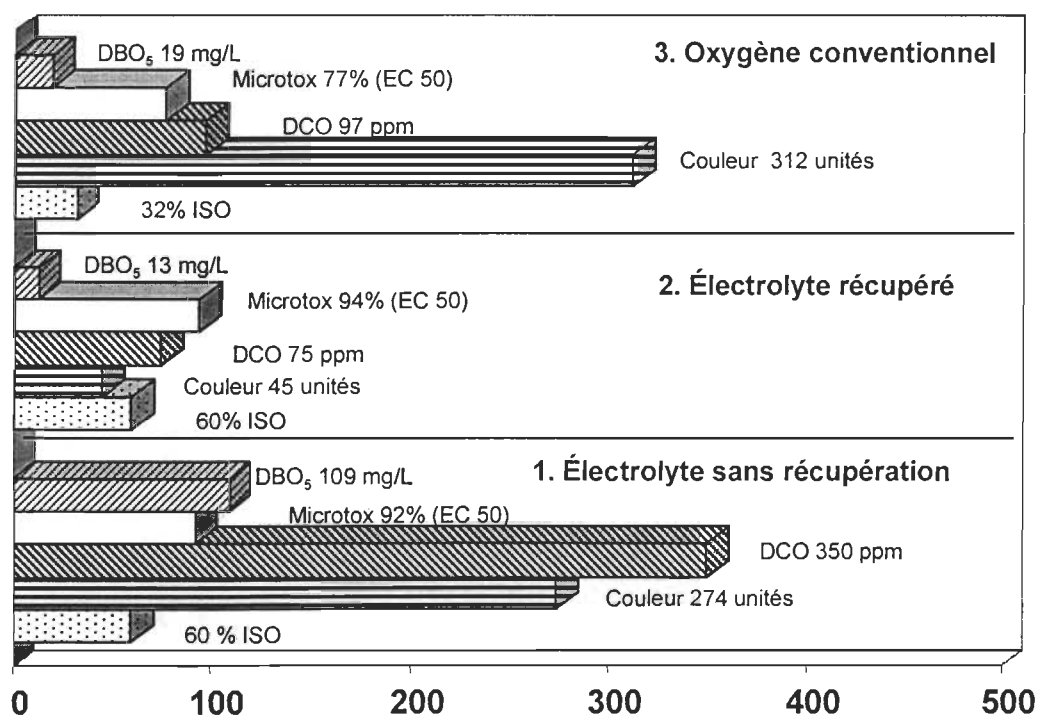


FIGURE 4.30 Caractérisation environnementale des effluents

Par contre, on peut constater que suite à la récupération de l'électrolyte et à la réutilisation dans une électrolyse subséquente, les paramètres environnementaux subissent une baisse et sont inférieurs à ceux du blanchiment à l'oxygène cela pour un niveau de blancheur très élevé comparativement à l'oxygène.

En comparant le blanchiment à l'oxygène et l'électrochimie avec réutilisation de l'électrolyte, on constate que la DBO₅ diminue de 6 points, la toxicité microtox de 17 points, la DCO de 22 points et la couleur de 267 points en faveur de l'électrochimie. Le taux de délignification par la méthode électrochimique est beaucoup plus élevé, soit 70 % par rapport à 40 % ISO.

En résumé, la méthode électrochimique de blanchiment est favorisée du point de vue environnemental si le procédé réutilise l'électrolyte.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Les résultats obtenus avec notre système « in-situ » de délignification par électrochimie nous montrent que le procédé est une méthode efficace pour délignifier une pâte chimique. L'utilisation d'une anode rotative favorise la diffusion de l'oxygène et la dispersion homogène de la pâte. La génération d'oxygène nécessite par contre l'emploi d'un catalyseur de type ferricyanure et la consistance de la pâte doit être entre 1% et 5% pour ce système.

L'utilisation de l'acier inoxydable comme anode permet de diminuer les coûts comparativement à une anode au nickel. Elle permet également de réduire la concentration résiduelle de métaux dans la pâte après l'électrolyse. Pour atteindre par la suite une blancheur maximale, on doit procéder à la séquestration des métaux après la délignification.

L'augmentation de l'intensité du courant, du temps de réaction, de la charge d'alcali et de la concentration du catalyseur favorise une meilleure délignification. Par contre, la délignification catalytique par électrolyse diminue la viscosité de la pâte. Le taux maximum de délignification sans trop de dégradation de la cellulose est approximativement de 70%. Pour un taux de délignification de 50%, les meilleures conditions déterminées par notre système sont : un temps d'électrolyse de 30 minutes, un courant appliqué de 4 ampères, une concentration de catalyseur de 3 mmol/L dans une solution alcaline de 1N NaOH.

Notre étude nous montre également que nous pouvons récupérer l'électrolyte ce qui favorise notre système du point de vue environnemental comparativement à un blanchiment conventionnel à l'oxygène.

Les avantages du procédé électrochimique sont donc principalement les suivants : température ambiante, pression atmosphérique et récupération de l'électrolyte. La récupération de

l'électrolyte permet de réduire la charge des effluents notamment la DCO, la DBO_5 , la toxicité et la couleur.

L'effet de raffinage de l'anode rotative et le traitement chimique de la pâte permet de conserver et d'améliorer les propriétés papetières de la pâte délignifiée électrochimiquement.

Si l'on compare nos résultats avec une étape oxygène conventionnel, le taux de délignification par électrochimie est supérieur à celui de l'oxygène pour une température et une pression ambiante.

En résumé, la méthode électrochimique est une voie d'avenir à explorer dans le domaine du blanchiment séquentiel des pâtes chimiques.

Toutefois, comme pour le procédé à l'oxygène, il faudra porter une attention particulière à la dégradation de la pâte. Le système étudié, nous permet d'effectuer la délignification à une consistance de 5%, les prochains travaux devront également porter sur l'augmentation de la consistance et ce pour atteindre au moins le niveau de la moyenne consistance (8-16%).

CHAPITRE VI

BIBLIOGRAPHIE

1. Wells, S.D., «The bleaching of Pulp», TAPPI Monograph Series, No. 10 (R.S. Hatch, Ed.) TAPPI PRESS' Atlanta, Chap. 1, (1953).
2. Higgins, S.H., «A History of Bleaching», Longmans, Green, New York, (1924).
3. McDonough, T. J., «Bleaching Scenarios for the Year 2000», TAPPI Proceedings pp.183-195 (1992).
4. Gergov, M., Priha, M., Talka, E., Välttilä, O., «Chlorinated Organic Compounds in Effluent Treatment at Kraft Mills», Environmental Conf.,Tappi Proceedings, pp. 443-452 (1988).
5. Teder, A., Törngren, A., « Chloride Ions and the Formation of AOX in DC-Bleaching », 1994 International Pulp Bleaching Conference - Papers, Tappi press, Vancouver, pp. 177-182. (1994).
6. Shrinath, S. A., Bowen, I. J., «An Overview of AOX Regulations and Reduction Strategies », Environmental Issues and Technology in the Pulp and Paper Industry, A Tappi press Anthology of published papers, pp. 31-46. (1991-1994)
7. Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chap 1, Introduction to the principles and practice of pulp bleaching, Tappi Press, Atlanta, pp. 1-24 (1996).
8. Goyer, N., «Composée phénoliques», Bureau d'étude sur les substances toxiques, Environnement Québec, 35 pp. (1980).
9. Mouval, P., «Chemical Treatment Reduces Stickies Buildup on Machine Fabric», Advances in paper recycling: New technology and marketing Trends, Pulp and Paper Technical Insight Series, pp. 102-105 (1994).
10. McDonough, T.J., « Oxygen Delignification» Bleaching, Tappi Press, Anthology of Published Papers, pp. 1-9 (1987-1990).
11. Liebergott, N., «Peracid Delignification and Bleaching of Chemical Pulps, Part 1: Delignification», Pulp Paper Can., 97 (2): 21-23 (1996).

12. Chupka, E.I., Nikitin, V. M., Nikolaeva, N. A., Nikitin, A. V., «Electrochemical Method of Pulp Bleaching», USSR patent 535,383 (1976).
13. Stromskii, S.V., Chupka, E.I. «Bleaching Kraft Pulp by Electrochemical Method», Translated from: *Khimiya Drevesiny* (Riga) 4 (11-14) (July/August) (1978).
14. Godsay, M. P., Hull, M. N., Yasnovsky, V. M., «Process for the Delignification of Lignocellulosic Material with Oxygen Ferricyanide, and a Protector», U. S. Patent 4,622,100. November (1986).
15. Godsay, M. P., Hull, M. N., Yasnovsky, V. M., «Oxygen Bleaching Assisted by Electrochemically Generated Ferricyanide», *Pulping Conference, Tappi Proceedings*, Atlanta, pp. 731-739 (1988)
16. Perng, Yuan-Shing, Oloman, C. W., «Kinetics of Oxygen Bleaching Mediated by Electrochemically Generated Ferricyanide», *Tappi J.*, 77 (7): 115-126 (1994).
17. Perng, Yuan-Shing, Oloman, C. W., James, B. R., «The Effect of Metal Complexes in the Electrochemically Mediated Oxygen Bleaching of Wood Pulp», *Tappi J.*, 76 (10): 139-147 (1994).
18. Gyenge, E. L., Oloman, C. W., «In Situ Electrochemically Mediated Oxygen Delignification of Wood Pulp with a Manganese(III) aminopolycarboxylate Complex», *Tappi J.*, 80 (1) : 194-202 (1997).
19. Sjostrom, E., « Wood Chemistry - Fundamentals and Applications », Chap. 4, Lignin, 2nd edition, Academic Press Inc., New York, p. 71-89 (1993).
20. Hon, D. N. S., Shiraishi, N., « Wood and Cellulosic Chemistry », Chap. 4, Chemistry of Lignin, Marcel Dekker, New York, p. 113-175 (1991).
21. Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching-Principles and practice », Chap. IV.1, Oxygen Delignification, Tappi Press, Atlanta, pp. 215- 239 (1996).
22. Lowenheim, F. A., «Modern Electroplating», 3^e éd., John Wiley & Sons, New York, pp. 287-296 (1963).
23. Physical and Chemical Standards Committee Technical Section, « Cupriethylenediamine Viscosity of Pulp» Canadian Pulp & Paper Association, Standard G. 24P (1968).
24. Office des normes générales du Canada, «Méthodes d'essai des pâtes et du papier, Indice Kappa des pâtes», Ottawa, Ministère des Approvisionnements et Service du Canada, CAN/CGSB-9.0 No 1-92 (1992).

25. Office des normes générales du Canada, «Méthodes d'essai des pâtes et du papier, Degré de blancheur des pâtes, papiers et cartons», Ottawa, Ministère des Approvisionnements et Services du Canada, CAN/CGSB-9.0 No 5-93, pp. 1-5 (1993).
26. Office des normes générales du Canada, «Méthodes d'essai des effluents et de l'eau rejeté par les usines de pâtes et papiers, Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO)», Ottawa, Ministère des Approvisionnements et Services du Canada, CAN/CGSB-9.2 No 2-94, pp. 1-6 (1994).
27. Office des normes générales du Canada, «Méthodes d'essai des effluents et de l'eau rejeté par les usines de pâte et papiers, Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)», Ottawa, Ministère des Approvisionnements et Services du Canada, CAN/CGSB-9.2 No 3-94, pp. 1-5 (1994).
28. Office des normes générales du Canada, Méthodes d'essai des effluents et de l'eau rejeté par les usines de pâte et papiers, Détermination de la couleur des effluents des usines de pâtes», Ottawa, Ministère des Approvisionnements et Services du Canada, CAN/CGSB-9.2 No 4-94, pp. 1-4 (1994).
29. Culbertson, J. L., Rutkowski, C., «The Oxidation of Cerous Sulfate at a Rotating Anode», Trans. Electrochem. Soc. 81, 6 pp. (1942).
30. Culbertson, J.L., Teach, W.C., «Perborate Formation at a Rotating Anode», Trans. Electrochem. Soc. 81, 7 pp. (1942).
31. Idner, K., «Oxygen Bleaching of Kraft Pulp: High Consistency vs. Medium Consistency Bleaching », Tappi Press, Anthology of Published Papers, pp. 161-170 (1987-1990).
32. Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chap IV.2, Chlorination, Tappi Press, Atlanta, pp. 241-259 (1996).
33. Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chap IV.9, Hypochlorite and Hypochlorous Acid Bleaching, Tappi Press, Atlanta, pp. 395-410 (1996).
34. Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chap IV.8, Chlorine Dioxide in Bleaching Stages, Tappi Press, Atlanta, pp. 379-394 (1996).
35. Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching-Principles and Practice », Chap IV.1, Oxygen Delignification, Tappi Press, Atlanta, pp. 215-239 (1996).

36. Broden, A., Simonson, R., « Solubility of Oxygen in Aqueous Sodium Hydroxide », Svensk Pappersting, 82 (16) : 487 (1979).
36. Akim, G. L., « Oxygen Bleaching at Different Consistencies – Happivalkaisu Erilaisissa Sakewksissa », Paperi Ja Puu, 63 (4a); 291 (1981).
37. Besson, J, « L'Électrochimie », Chap. 1, Les électrodes et les ions, lois de Faraday, 1^{ère} ed., Presses Universitaire France (1962).
38. Besson, J, « L'Électrochimie », Chap. 9, Quelques applications industrielles de l'électrochimie, 1^{ère} ed., Presses Universitaire France (1962).
39. Schmidt, S. R., Launsdy, R. G., « Understanding Industrial Designed Experiments ». Chap. 2, Conducting Simple Experimental Designs and Analysis, 3ieme ed., Air Academic Press (1992).
40. Schmidt, S. R., Launsdy, R. G., « Understanding Industrial Designed Experiments ». Chap. 4, Statistical Techniques, 3ieme ed., Air Academic Press (1992).